



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2017

**PAULA ERMELINDA
GOMES VIEIRA**

**Estudo da sorção de cálcio e de estrôncio
em salmoura por resinas quelantes**



**PAULA ERMELINDA
GOMES VIEIRA**

**Estudo da sorção de cálcio e de estrôncio
em salmoura por resinas quelantes**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação do Prof. Doutor Francisco Avelino da Silva Freitas Professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação do Eng. Doutor Jorge Miguel Velho Prior, Engenheiro de Processo da CUF-Químicos Industriais, S.A.

“Eu sei o preço do sucesso: dedicação, trabalho e uma incessante
devoção às coisas que queremos que aconteçam.”
Frank Lloyd Wright

o júri

presidente

Prof. Doutor Carlos Manuel Silva
Prof. Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Prof. Doutor José Miguel Loureiro
Prof. Associado (com Agregação) do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Eng. Doutor Jorge Miguel Velho Prior
Engenheiro de Processo do Departamento Tecnológico de Engenharia de Processos e Desenvolvimento da CUF Químicos Industriais, S.A.

agradecimentos

Ao terminar esta dissertação de mestrado torna-se difícil num espaço tão pequeno agradecer a todos os que contribuíram para a sua realização. Ainda assim, se o meu coração falasse era isto que dizia:

Em primeiro lugar agradeço ao Engenheiro Doutor Jorge Prior, orientador da CUF-QI, pelos conhecimentos transmitidos, tanto a nível pessoal como profissional, pela colaboração, compreensão e amizade.

Ao Professor Avelino, orientador da universidade, pela sabedoria, dedicação, sentido de humor e espírito amigo.

À engenheira e amiga Filipa Franco, aluna de doutoramento na CUF-QI, por todas as críticas e sugestões ao longo do trabalho. Pelo apoio incondicional, cumplicidade, amizade e por ter tido a oportunidade de conhecer alguém como tu.

À engenheira Susana Pereira pelos conselhos, disponibilidade e ajuda prestada.

Aos analistas do laboratório da PCA da CUF-QI, Ana, Jorge, Raquel e Helena pelos ensinamentos, amizade, palavras de carinho e momentos de alegria que tornaram os meus dias mais leves.

Aos operadores da sala de controlo, pela boa disposição diária e esclarecimentos prestados. Um obrigado especial ao Adelino Santos e ao Bruno Figueiredo por terem sido incansáveis em todas as situações.

À amiga e colega de secretária nos últimos meses, Joana Neves, pelos momentos de partilha e companheirismo.

Aos meus amigos e colegas de trabalho da CUF-QI, em especial ao Dr. Alejandro Ribeiro, à Alexandra Pinho e ao Pedro Banza pela ajuda e palavras de incentivo. Não teria sido tão fácil sem vocês.

Aos meus melhores amigos, A.M. Babo, Jéssica, Maria, Nádia, Sofia, Samuel e Paulo por gostarem de mim com todos os meus defeitos, pela força transmitida e por todas as vezes que vibraram com as minhas conquistas.

Às minhas colegas de casa, Ana, Jéssica e Daniela por terem sido a minha família e me terem dado colo sem eu pedir.

Aos meus familiares, que mesmo estando longe estiveram perto, por me ajudarem a ser uma pessoa melhor e pelas palavras que confortaram os meus dias.

Aos meus avós por me guiarem e olharem por mim todos os dias.

Aos meus pais e ao meu irmão que estando em último são os primeiros. Por terem sempre acreditado em mim, fazendo-me também acreditar. Por serem a melhor parte de mim e por terem feito de mim a pessoa que sou hoje.

A todos o meu sincero agradecimento!

palavras-chave

Purificação da salmoura, Resinas quelantes, Cálcio, Estrôncio, Experiências em descontínuo, Experiências em contínuo.

resumo

A unidade de cloro-álcalis da CUF-QI produz cloro, hidróxido de sódio e hidrogénio através da eletrólise de uma solução aquosa de cloreto de sódio, designada por salmoura.

A salmoura antes de ser alimentada à eletrólise, passa por um processo de purificação. Uma das etapas consiste na remoção dos cátions bivalentes dissolvidos, tais como o cálcio, Ca^{2+} , e o estrôncio, Sr^{2+} , por meio de duas colunas de permuta iónica a operar em série.

Este trabalho teve como propósito o estudo da sorção do Ca^{2+} e do Sr^{2+} utilizando duas resinas quelantes: aminofosfónica, RA, e iminodiacética, RB, através da realização de experiências em descontínuo e em contínuo.

As experiências em descontínuo permitiram determinar as constantes de sorção entre Ca^{2+} e Na^+ (sódio) e entre Sr^{2+} e Na^+ considerando a não idealidade da mistura na salmoura, em que os coeficientes de atividade dos componentes foram calculados utilizando o modelo termodinâmico de Bromley. Com estas experiências foi estudado o efeito da temperatura, das concentrações de Ca^{2+} e de Sr^{2+} e do pH da salmoura nas constantes de sorção.

Os resultados obtidos não foram conclusivos, evidenciando a possibilidade de existirem vários equilíbrios de sorção entre as espécies durante as experiências, e por isso, o equilíbrio considerado para determinar as constantes de sorção não representou corretamente o sucedido.

As experiências em contínuo foram realizadas numa coluna de leito fixo e permitiram estudar o processo de sorção do Ca^{2+} através da construção das curvas de rutura, considerando o efeito da temperatura, da concentração de Ca^{2+} , do caudal e do pH da salmoura alimentada à coluna.

Pela análise dos tempos de rutura obtidos, verificou-se que a sorção do Ca^{2+} aumenta com o aumento da temperatura e do pH e diminui com a diminuição da concentração de Ca^{2+} e do caudal da salmoura. Verificou-se também que, quando se utilizou a resina RB o tempo de rutura foi atingido mais tarde, o que mostra uma maior eficiência de remoção do Ca^{2+} em relação à resina RA.

Utilizou-se um modelo matemático da coluna de leito fixo para simular as curvas de rutura de um ensaio experimental e fez-se a previsão da curva de rutura do Sr^{2+} nesse mesmo ensaio. Verificou-se que o Sr^{2+} seria detetado à saída da coluna primeiro que o Ca^{2+} quando se utiliza a resina RA. Com a resina RB, ambas as impurezas seriam detetadas à saída da coluna quase ao mesmo tempo, o que comprova que esta resina é mais adequada para a purificação da salmoura.

Por fim, simulou-se as curvas de rutura do Ca^{2+} e do Sr^{2+} numa coluna industrial onde se verificou que ao utilizar a resina RB, a coluna vai para regeneração um dia mais tarde quando comparado com o que acontece com a resina RA.

keywords

Brine Purification, Chelating resins, Calcium, Strontium, Batch experiments, Continuous experiments.

abstract

The chlor-alkali unit of CUF-QI produces chlorine, sodium hydroxide and hydrogen through the electrolysis of an aqueous solution of sodium chloride, called brine.

The brine, before being fed to the electrolysis, goes through a purification process. One of the stages consists of the removal of bivalent cations dissolved, such as calcium, Ca^{2+} , and the strontium, Sr^{2+} , using two columns working in series.

The purpose of this work was to study the sorption of Ca^{2+} and the Sr^{2+} using two chelating resins: aminophosphonic, RA, and iminodiacetic, RB, through batch and continuous experiments.

The batch experiments allowed to determine the constants of sorption between Ca^{2+} and Na^+ (sodium) and between Sr^{2+} e Na^+ considering the non-ideality of the mixture in the brine, in which the activity coefficients of the components were calculated using Bromley's method.

With these experiments the effect of temperature, concentrations of Ca^{2+} and Sr^{2+} and the pH of the brine in the sorption constants were studied.

The results obtained were not conclusive, evidencing the possibility of several sorption equilibrium between the species during the experiments, and therefore, the equilibrium considered to determine the sorption constants did not correctly represent what happened.

The continuous experiments were performed on a fixed bed column and allowed to study the Ca^{2+} sorption process through the construction of breakthrough curves, considering the effect of the temperature, the concentration of Ca^{2+} , the flow rate and pH of the brine.

Regarding the analysis of breakthrough time, it was found that the sorption of Ca^{2+} increases with increasing temperature and pH and decreases with decreasing Ca^{2+} concentration and the flow rate of the brine. It was also found that when the resin RB was used, the breakthrough time was detected later, which shows a greater efficiency in the removal of Ca^{2+} compared to the RA resin.

A mathematical model of the fixed bed column was used to simulate the breakthrough curves of one experimental test and do the prediction

of the Sr^{2+} sorption process in the same test. It was found that Sr^{2+} would be detected at the end of the column first as Ca^{2+} when the RA resin is used. With the RB resin, both bivalent cations would be detected at the end of the column almost at the same time, which proves that this resin is the most appropriate in the purification of brine.

Finally, the sorption process of Ca^{2+} and Sr^{2+} was simulated in the industrial column where it was found that, when the RB resin is used the column goes to regeneration one day later when compared to what happens with the RA resin.

Índice

1.	Introdução	1
1.1.	A empresa: CUF-Químicos Industriais	1
1.2.	Motivação.....	1
1.3.	Objetivos e estrutura do trabalho	2
2.	Processo de sorção: Permuta Iônica.....	3
2.1.	Resinas de permuta iônica	3
2.1.1.	Resinas RA e RB	4
2.1.1.1.	Determinação do diâmetro médio, volúmico e de Sauter	5
2.1.1.2.	Determinação do swelling por microscopia ótica.....	7
2.1.1.3.	Determinação da capacidade total de permuta iônica	8
3.	Indústria de cloro-álcalis	11
3.1.	O processo cíclico da salmoura na CUF-QI	11
3.1.1.	Colunas de permuta iônica	13
3.1.1.1.	Acompanhamento da regeneração de uma coluna de permuta iônica.....	14
4.	Experiências em descontínuo	17
4.1.	Equilíbrio de sorção.....	17
4.1.1.	Coeficientes de atividade	19
4.1.1.1.	Modelos termodinâmicos: UNIQUAC-Estendido e Bromley	20
4.1.1.2.	Comparação entre os modelos termodinâmicos.....	23
4.2.	Ensaio de equilíbrio	25
4.2.1.	Ensaio de equilíbrio entre Ca^{2+} e Na^+	27
4.2.2.	Ensaio de equilíbrio entre Sr^{2+} e Na^+	30
4.2.3.	Ensaio de equilíbrio entre Ca^{2+} e Na^+ e entre Sr^{2+} e Na^+	33
4.2.4.	Conclusões.....	35
5.	Experiências em contínuo	37
5.1.	Sorção em coluna de leito fixo	37
5.2.	Ensaio de permuta iônica	39
5.2.1.	Regeneração da coluna	40

5.2.2.	Efeito da temperatura	41
5.2.3.	Efeito da concentração de Ca^{2+}	44
5.2.4.	Efeito do caudal	46
5.2.5.	Efeito do pH	49
5.2.6.	Conclusões.....	51
5.3.	Simulações das curvas de rutura	52
5.3.1.	Curvas de rutura do ensaio de referência de permuta iónica.....	54
5.3.2.	Curvas de rutura da coluna industrial.....	56
6.	Conclusões	57
7.	Bibliografia.....	59
A.	Modelo termodinâmico UNIQUAC Estendido	63
A.1.	Equações do modelo.....	63
A.2.	Parâmetros do modelo	64
A.3.	Cálculo da solubilidade do sal.....	65
B.	Modelo termodinâmico de Bromley.....	67
B.1.	Parâmetros do modelo	67
B.2.	Coeficientes de atividade médios molal dos sais	67
B.3.	Procedimento de implementação do modelo termodinâmico de Bromley	68
C.	Parâmetros das curvas de rutura.....	71
D.	Dimensionamento do permutador de calor	72
E.	Regeneração da coluna laboratorial.....	75
F.	Modelo matemático da coluna de leito fixo	77
F.1.	Equações do modelo.....	77
F.2.	Parâmetros do modelo	78
F.3.	Simulações	80

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Resinas utilizadas neste trabalho. (A) RA; (B) RB.	4
Figura 2.2 - Curvas de distribuição dos tamanhos de partículas das resinas RA e RB. (A) % Volume; (B) % Volume cumulativa.	6
Figura 2.3 - Microscopia eletrônica de varrimento. (A) Resina RA; (B) Resina RB.	7
Figura 2.4 - Partículas de resina RA antes e depois da humidificação. (A) RA seca; (B) RA húmida.	8
Figura 2.5 - Partículas de resina RB antes e depois da humidificação. (A) RB seca; (B) RB húmida.	8
Figura 3.1 - Circuito de salmoura na CUF-QI.	11
Figura 3.2 - Evolução das concentrações de H^+ e de Ca^{2+} à saída da coluna durante o 3º e 4º passo da regeneração.	15
Figura 3.3 - Evolução da concentração de OH^- à saída da coluna durante o 5º e 6º passo da regeneração.	15
Figura 4.1 - Representação esquemática do processo de permuta iônica numa resina catiônica contendo contra-íons A inserida numa solução com contra-íons B [4].	17
Figura 4.2 - Coeficientes de atividade médios molal em função da molalidade do sal a 25 °C: (A) NaCl; (B) Na_2SO_4	23
Figura 4.3 - Solubilidade do sal a várias temperaturas. (A) NaCl; (B) Na_2SO_4	25
Figura 4.4 - Esquema representativo da organização dos erlenmeyers, adaptados de [18].	27
Figura 5.1 - Curva de rutura, adaptado de [22].	38
Figura 5.2-Instalação laboratorial utilizada nas experiências em coluna.	39
Figura 5.3 - Curvas de rutura do Ca^{2+} para o estudo do efeito da temperatura quando se utilizou a resina RA.	41
Figura 5.4 - Curvas de rutura do Ca^{2+} para o estudo do efeito da temperatura quando se utilizou a resina RB.	42
Figura 5.5 - Curvas de rutura do Ca^{2+} para o estudo do efeito da concentração quando se utilizou a resina RA.	44
Figura 5.6 - Curvas de rutura do Ca^{2+} para o estudo do efeito da concentração quando se utilizou a resina RB.	45

Figura 5.7 - Curvas de ruptura do Ca^{2+} para o estudo do efeito do caudal quando se utilizou a resina RA.	47
Figura 5.8 - Curvas de ruptura do Ca^{2+} para o estudo do efeito do caudal quando se utilizou a resina RB.	47
Figura 5.9 - Curvas de ruptura do Ca^{2+} para o estudo do efeito do pH quando se utilizou a resina RA.	49
Figura 5.10 - Curvas de ruptura do Ca^{2+} para o estudo do efeito do pH quando se utilizou a resina RB.	50
Figura 5.11 - Curvas de ruptura obtidas no ensaio de referência quando se utilizou a resina RA.	55
Figura 5.12 - Curvas de ruptura obtidas no ensaio de referência quando se utilizou a resina RB.	55
Figura B.1 - Coeficientes de atividade médios molal em função da molalidade do sal a 25 °C. (A) NaClO_3 ; (B) CaCl_2 (C) SrCl_2	68
Figura B.2 - Esquema representativo do procedimento de implementação do modelo termodinâmico de Bromley nos ensaios de equilíbrio.	69
Figura E.1 - Passos da regeneração da coluna laboratorial. (A) Água desmineralizada sentido descendente; (B) Desempacotamento da resina durante a passagem de água desmineralizada sentido ascendente; (C) Coluna após a passagem de água desmineralizada no sentido ascendente; (D) HCl sentido descendente;.....	75
Figura E.2 – Passos da regeneração da coluna laboratorial. (E) Água desmineralizada sentido descendente; (F) NaOH sentido ascendente; (G) Água desmineralizada sentido descendente; (H) Salmoura ultrapura no sentido descendente.	76
Figura F.1 - Curvas de ruptura obtidas para o estudo de sorção do Sr^{2+} quando se utilizou a resina RA.	80
Figura F.2 - Curvas de ruptura obtidas para o estudo de sorção do Sr^{2+} quando se utilizou a resina RB.	80
Figura F.3 - Curvas de ruptura obtidas na simulação da coluna industrial com a resina RA.	81
Figura F.4 - Curvas de ruptura obtidas na simulação da coluna industrial com a resina RB.	81

Índice de Tabelas

Tabela 2.1-Caraterísticas das resinas RA e RB fornecidas pelos fabricantes.....	5
Tabela 2.2 - Diâmetro médio, volúmico e de Sauter das resinas RA e RB.	6
Tabela 2.3 - Capacidade total de permuta iônica das resinas.	10
Tabela 3.1 - Condutividade, concentração de NaCl e de NaClO ₃ na solução à saída da coluna durante o 1º passo da regeneração.....	14
Tabela 4.1 - Desvios médios absolutos entre os coeficientes de atividade determinados através dos modelos termodinâmicos e os coeficientes de atividade experimentais.	24
Tabela 4.2 - Parâmetros em estudo e condições operatórias utilizados nos ensaios de equilíbrio.	26
Tabela 4.3 - Resultados de equilíbrio obtidos no ensaio de referência, ensaio 1.	28
Tabela 4.4 - Resultados de equilíbrio obtidos no ensaio 2 para o estudo do efeito da temperatura.	28
Tabela 4.5 - Resultados de equilíbrio obtidos no ensaio 3 para o estudo do efeito da concentração de Ca ²⁺	29
Tabela 4.6 - Resultados de equilíbrio obtidos no ensaio 4 para o estudo do efeito do pH.	29
Tabela 4.7 - Tendências dos resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio entre Ca ²⁺ e Na ⁺	30
Tabela 4.8 - Resultados de equilíbrio obtidos no ensaio de referência, ensaio 5.	31
Tabela 4.9 - Resultados de equilíbrio obtidos no ensaio 6 para o estudo do efeito da temperatura.	31
Tabela 4.10 - Resultados de equilíbrio obtidos no ensaio 7 para o estudo do efeito da concentração de Sr ²⁺	32
Tabela 4.11 - Resultados de equilíbrio obtidos no ensaio 8 para o estudo do efeito do pH.	32
Tabela 4.12 - Tendências dos resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio entre Sr ²⁺ e Na ⁺	33
Tabela 4.13 - Resultados de equilíbrio obtidos no ensaio de referência, ensaio 9.	34
Tabela 4.14 - Resultados de equilíbrio obtidos no ensaio 10 para o estudo do efeito da temperatura.	34
Tabela 4.15 - Resumo dos resultados do ensaio de equilíbrio entre Ca ²⁺ e Na ⁺ e entre Sr ²⁺ e Na ⁺	35

Tabela 5.1 - Parâmetros em estudo e respectivas condições operatórias utilizadas nos ensaios de permuta iônica.....	40
Tabela 5.2 - Parâmetros das curvas de rutura obtidos nos ensaios realizados a 50 °C e 70 °C.	43
Tabela 5.3 - Parâmetros das curvas de rutura obtidos nos ensaios realizados com 0,6 e 1,5 g/L de Ca^{2+}	46
Tabela 5.4 - Parâmetros das curvas de rutura obtidos nos ensaios realizados com o caudal de 18,5 e de 36 mL/min.	48
Tabela 5.5 - Parâmetros das curvas de rutura obtidos nos ensaios realizados com salmoura a pH 7 e pH 10.	51
 Tabela A.1 - Parâmetros r_i e h_i	65
Tabela A.2 - Parâmetros uji^0	65
Tabela A.3 - Parâmetro uji^t	65
Tabela B.1 - Parâmetros energéticos dos sais utilizados no modelo de Bromley.....	67
Tabela F.1 - Equações auxiliares utilizadas no modelo matemático da coluna de leito fixo	77
Tabela F.2 - Características da coluna laboratorial.	78
Tabela F.3 - Parâmetros de cada resina introduzidos no modelo.....	79

Símbolos

a_i	Atividade da espécie i na solução de salmoura	—
\bar{a}_i	Atividade da espécie i na resina	—
A	Contra-íão	—
A_{DH}	Constante de Debye- Hückel	$kg^{1/2}/mol^{1/2}$
A_p	Área superficial média de uma partícula de resina	m^2
A_{TC}	Área de transferência de calor	m^2
b	Parâmetro de distância mínima entre as espécies	$mol^{1/2}/kg^{1/2}$
B	Contra-íão	—
B_i	Parâmetro de interação de Bromley do catião i	kg/mol
B_j	Parâmetro de interação de Bromley do anião j	kg/mol
B_{ij}	Parâmetro de interação de Bromley entre o catião i e o anião j	kg/mol
C_i	Concentração da espécie i na salmoura	mol/m^3
$C_{i,f}$	Concentração de alimentação espécie i na salmoura	mol/m^3
$C_{i,0}$	Concentração da espécie i na coluna	mol/m^3
$C_{i,0s}$	Concentração da espécie i inicial na salmoura nos ensaios de equilíbrio	mol/m^3
$C_{i,r}$	Concentração da espécie i na resina	mol/m^3
C_p	Capacidade calorífica	$J/(kg K)$
d	Diâmetro	m
d_e	Diâmetro equivalente	m
$d_{ex,e}$	Diâmetro externo do tubo externo	m
$d_{ex,i}$	Diâmetro interno do tubo externo	m
d_{res}	Diâmetro da resina	m
d_s	Diâmetro de Sauter	m
d_v	Diâmetro volúmico	m
D_{ax}	Coeficiente de dispersão axial	m^2/s

$D_{ax,a}$	Coeficiente de dispersão axial ajustado	m^2/s
F_i	Parâmetro de interação de Bromley do catião i em sistemas multicomponentes	—
h_i	Parâmetro de área superficial da espécie i	—
h_{in}	Coeficiente de transferência de calor no filme interno	$W/(m^2 K)$
h_0	Coeficiente de transferência de calor no filme externo	$W/(m^2 K)$
H	Altura de resina na coluna	m
$H_{l,c}$	Altura livre da coluna por cima da resina	m
i	Espécie	—
I	Força iônica da solução em molalidade	mol/kg
j	Espécie	—
k	Espécie	—
$k_{água}$	Condutividade térmica da água	$W/(m K)$
k_m	Condutividade térmica do tubo	$W/(m K)$
k_f	Coeficiente de transferência de massa por convecção	m/s
$k_{f,a}$	Coeficiente de transferência de massa por convecção ajustado	m/s
$K_{\frac{i}{k}}$	Constante de sorção entre i e k assumindo não idealidade na salmoura	$kg R_s/m^3$
$\bar{K}_{\frac{i}{k}}$	Constante de sorção entre i e k assumindo admitindo a idealidade de ambas as fases normalizada	—
$\hat{K}_{\frac{i}{k}}$	Constante de sorção entre i e k assumindo não idealidade na salmoura normalizada	$kg R_s/m^3$
$\widehat{\hat{K}}_{\frac{i}{k}}$	Constante de sorção entre i e k assumindo admitindo a idealidade de ambas as fases normalizada	—
$\widehat{\hat{K}}_{\frac{i}{k},a}$	Constante de sorção entre i e k assumindo admitindo a idealidade de ambas as fases normalizada ajustada	$kg R_s/m^3$
K_{sal}	Constante de equilíbrio de solubilidade do sal	—
L	Comprimento	m
m_{sal}	Molalidade do sal	mol/kg
m_i	Molalidade da espécie i	mol/kg

m_s	Massa de resina seca	kg
m_{\pm}	Molalidade média iónica	mol/kg
\dot{m}	Caudal mássico	kg/s
M_W	Massa molecular da água	kg/mol
n	Coefficiente estequiométrico da água	—
N	Número de pontos experimentais	—
$N_{aniões}$	Número de aniões na solução	—
$N_{espécies}$	Número de aniões na solução	—
N_i	Fluxo molar da espécie i	$mol/(m^2 s)$
Nu	Número de Nusselt	—
Pr	Número de Prandtl	—
q_i	Quantidade da espécie i sorvida	$mol/kg R_s$
q_{t,R_h}	Capacidade total de permuta iónica da resina húmida	$eq/kg R_h$
q_{t,R_s}	Capacidade total de permuta iónica da resina seca	$eq/kg R_s$
$q_{u,c}$	Capacidade útil da coluna	mol/kg
Q	Calor transferido	J/s
$Q_{v,0}$	Caudal volumétrico da alimentação	m^3/s
r	Raio de Stokes	m
r_i	Parâmetro de volume da espécie i	—
Re	Número de Reynolds	—
R_h	Resina húmida	—
R_s	Resina seca	—
S	Área de secção reta da coluna	m^2
Sc	Número de Schmidt	—
Sh	Número de Sherwood	—
t_e	Tempo de saturação da coluna	s
t_r	Tempo de rutura	s
t_s	Instante em que é detetado o Ca^{2+} pela primeira vez à saída da coluna	s
t_{st}	Tempo estequiométrico	s
T	Temperatura	K

T_{in}	Temperatura à entrada do equipamento	K
T_{out}	Temperatura à saída do equipamento	K
u_{ii}	Parâmetro de interação de UNIQUAC entre duas espécies iguais	K
u_{ij}	Parâmetro de interação de UNIQUAC entre as espécies i e j	K
U	Coeficiente global de transferência de calor	$W/(m^2 K)$
v	Coeficiente estequiométrico médio iônico	—
v_i	Coeficiente estequiométrico da espécie i	—
V_c	Volume da coluna	m^3
V_L	Volume de líquido	m^3
V_p	Volume médio da partícula de resina	m^3
x_i	Fração molar da espécie i	—
z	Carga do íon	—
ZTM	Largura da zona de transferência de massa	m

Letras Gregas

γ_i	Coeficiente de atividade por convenção simétrica da espécie i na salmoura	—
$\gamma_{i,c}$	Coeficiente de atividade por convenção simétrica da espécie i em concentração molar i na salmoura	—
$\gamma_{i,m}$	Coeficiente de atividade por convenção simétrica da espécie i em molalidade i na salmoura	—
$\gamma_{i,x}$	Coeficiente de atividade por convenção simétrica da espécie i em fração molar i na salmoura	—
$\gamma_{i,x}^C$	Coeficiente de atividade por convenção simétrica da espécie i em fração molar obtido pelo termo combinatório	—
$\gamma_{i,x}^R$	Coeficiente de atividade por convenção simétrica da espécie i em fração molar obtido pelo termo residual	—

$\gamma_{i,x}^{DH}$	Coeficiente de atividade por convenção simétrica da espécie i em fração molar obtido pelo termo eletrostático	—
$\bar{\gamma}_i$	Coeficiente de atividade por convenção simétrica da espécie i na resina	—
γ_i^*	Coeficiente de atividade por convenção assimétrica da espécie i	—
$\gamma_{i,x}^{*,DH}$	Coeficiente de atividade por convenção assimétrica da espécie i em fração molar obtido pelo termo eletrostático	—
γ_i^∞	Coeficiente de atividade da espécie i a diluição infinita	—
$\gamma_{i,x}^{\infty,C}$	Coeficiente de atividade da espécie i a diluição infinita em fração molar obtido pelo termo combinatório	—
$\gamma_{i,x}^{\infty,R}$	Coeficiente de atividade da espécie i a diluição infinita em fração molar obtido pelo termo residual	—
$\gamma_{i,\zeta}$	Coeficiente de atividade por convenção simétrica da espécie i na escala de concentração ζ	—
γ_{\pm}	Coeficiente de atividade médio iónico por convenção simétrica	—
$\gamma_{\pm,m}^{calc}$	Coeficiente de atividade médio iónico molal calculado	—
$\gamma_{\pm,m}^{exp}$	Coeficiente de atividade médio iónico molal experimental	—
δ_i	Parâmetro de interação de Bromley do catião i	kg/mol
δ_j	Parâmetro de interação de Bromley do anião j	kg/mol
ΔT_m	Diferença média logarítmica das temperaturas	K
ε_{leito}	Porosidade do leito	—
ε_p	Porosidade da resina	—
ζ_i	Escala de concentração utilizada para a espécie i	—
θ_i	Fração de superfície da espécie i	—
$\rho_{resina,ap}$	Densidade aparente resina	$kg R_s/m^3 R_h$
$\rho_{resina,r}$	Densidade real da resina	$kg R_s/m^3 R_s$

ϕ_i Fração de volume da espécie i

—

Siglas

AAD	Desvio médio relativo
Conc	Concentração
CUF-QI	Companhia União Fabril-Químicos Industriais
DH	Debye- Hückel
ICP	Espetrometria de emissão ótica com plasma
PCA	Produção de cloro álcalis
PFA	PerFluoro-alcóxi-Alcano
RA	Resina RA
RB	Resina RB
salm	Salmoura
Temp	Temperatura
UNIQUEAC	UNIversal QUAsi-Chemical

1. Introdução

1.1. A empresa: CUF-Químicos Industriais

A CUF-Químicos Industriais, pertencente ao grupo José de Mello, é a maior indústria portuguesa no setor da química industrial e está localizada no Complexo Químico de Estarreja. A sua atividade destina-se à produção de químicos orgânicos e inorgânicos de base indispensáveis ao nosso dia a dia, tais como, anilina, nitrobenzeno, cloro, hidróxido de sódio e hidrogénio. Desta forma, a CUF-Químicos Industriais encontra-se dividida em duas unidades de produção: produção de anilina e derivados e produção de cloro-álcalis [1].

1.2. Motivação

Na indústria de cloro-álcalis é produzido cloro, hidróxido de sódio, e hidrogénio através da eletrólise de uma solução de cloreto de sódio, designada por salmoura. As principais tecnologias de produção utilizadas são as células de mercúrio, diafragma e de membrana [2].

Na CUF-QI, a única tecnologia utilizada desde 2002 é a de células de membrana por ser a mais sustentável, eficiente e ambientalmente recomendável. Esta tecnologia obriga à utilização de salmoura muito pura porque a membrana possui uma baixa tolerância a impurezas, como por exemplo, os cátions bivalentes. A título de exemplo, a concentração de cálcio e magnésio na salmoura tem de ser inferior a 20 µg/L, enquanto a concentração de cloreto de sódio deve rondar 300 g/L. A desproporção entre as concentrações de impurezas e a concentração de cloreto de sódio faz com que a purificação da salmoura possua uma importância crítica para o tempo de vida da membrana.

No processo de purificação da salmoura da CUF-QI existem duas colunas de permuta iónica a funcionar em série que contêm no seu interior resinas capazes de reduzir a concentração das impurezas catiónicas bivalentes até aos limites permitidos para que a salmoura possa ser enviada para a eletrólise.

O interesse de prolongar o tempo de operação das colunas de permuta iónica industriais conduziu ao estudo da sorção do cálcio e do estrôncio em salmoura por diferentes resinas, descrito neste trabalho intitulado “Estudo da sorção de cálcio e de estrôncio em salmoura por resinas quelantes.”

1.3. Objetivos e estrutura do trabalho

Uma vez que os limites das impurezas catiónicas bivalentes na salmoura são reduzidos face ao cloreto de sódio, é necessário proceder à regeneração das colunas de permuta iónica sem as resinas estarem saturadas. Por esse motivo, o objetivo deste trabalho consiste na caracterização de duas resinas quelantes de modo que seja possível escolher aquela que permita maximizar o tempo de operação das colunas entre sucessivas regenerações.

A presente dissertação de mestrado foi dividida em sete capítulos e seis anexos que completam a informação que surge no corpo principal do trabalho.

Neste primeiro capítulo, designado por “Introdução” apresenta-se a empresa CUF-QI, a motivação do trabalho realizado e os objetivos principais a atingir.

No capítulo dois, denominado de “Processo de sorção: Permuta Iónica” aborda-se a permuta iónica bem como as propriedades das resinas utilizadas.

No capítulo três, intitulado “Indústria de cloro-álcalis” apresenta-se uma breve introdução à indústria de cloro-álcalis e descreve-se o processo da salmoura na CUF-QI, focando a etapa de purificação da salmoura nas colunas de permuta iónica.

No capítulo quatro designado por “Experiências em descontinuo” analisam-se os modelos termodinâmicos UNIQUAC-Estendido e de Bromley e calculam-se as constantes de equilíbrio de sorção não ideais utilizando o modelo de Bromley. Em seguida estuda-se o efeito de vários parâmetros nas referidas constantes.

No capítulo cinco “Experiências em coluna” estuda-se o efeito de alguns parâmetros no processo de sorção de Ca^{2+} numa coluna de leito fixo. Em seguida utiliza-se um modelo matemático da coluna de leito fixo para simular as curvas de rutura de um ensaio experimental, fazer a previsão da curva de rutura do Sr^{2+} nesse mesmo ensaio e ainda fazer a previsão das curvas de rutura do Ca^{2+} e do Sr^{2+} na coluna de permuta iónica industrial.

No capítulo seis denominado “Conclusões” realiza-se uma apreciação global do trabalho desenvolvido e sugerem-se possíveis desenvolvimentos.

Por fim, no capítulo sete “Bibliografia” apresenta-se a bibliografia utilizada para a realização desta dissertação de mestrado integrado.

2. Processo de sorção: Permuta Iónica

A sorção consiste no processo de transferência de massa entre fases em que os componentes presentes em cada fase se distribuem. A permuta iónica é um processo de sorção e possui uma vasta gama de aplicações, utilizada muitas vezes na purificação da salmoura, cromatografia iónica e no processamento de alimentos e fármacos [3, 4].

Este processo é geralmente reversível, em que iões de carga positiva, catiões, ou de carga negativa, aniões, contidos numa solução líquida, permutam estequiometricamente com outros com o mesmo sinal, contra-íões, existentes no permutador iónico sólido, obedecendo a uma relação de equilíbrio de sorção/permuta iónica.

O permutador iónico contém permanentemente ligados co-íões imóveis e insolúveis de carga oposta aos contra-íões, e, de acordo com a carga dos contra-íões a permuta poderá ser designada por catiónica ou aniónica. Existem muitos materiais capazes de serem utilizados como permutadores iónicos e são classificados em naturais, como por exemplo, argilas e algas, ou sintéticos, nomeadamente resinas e zeólitos [5, 6].

2.1. Resinas de permuta iónica

As resinas de permuta iónica são constituídas por uma matriz sólida tridimensional insolúvel e flexível formada através da polimerização do estireno ou metacrilato com um agente de formação de ligações cruzadas, como o divinilbenzeno [4].

Consoante os iões que se deseja permutar, são adicionados à matriz os grupos funcionais fixos, co-íões, e consequentemente as resinas dividem-se em quatro categorias: resinas tipo base e ácido forte e resinas tipo base e ácido fraco [4, 7].

Quando se utilizam grupos funcionais com elevada especificidade para determinados iões e se formam complexos entre as resinas e esses iões, as resinas designam-se por quelantes. Neste trabalho são utilizadas duas resinas quelantes, RA e RB, com grupos funcionais aminofosfónico e iminodiacético, respetivamente.

Em seguida apresentam-se dois conceitos associados às resinas de permuta iónica que foram tidos em conta durante a realização deste trabalho:

a) Capacidade de permuta iónica

A capacidade de permuta iónica é dividida em dois termos: capacidade total de permuta iónica e capacidade aparente de permuta iónica. A capacidade total de permuta iónica é independente das condições experimentais e identifica o número de locais na resina onde os contra-íons se podem ligar. Por sua vez, a capacidade aparente de permuta iónica depende das condições de operação e traduz a quantidade de íons passíveis de serem permutados, constituindo um fator importante para as aplicações práticas do processo.

b) Swelling (Intumescimento)

O *swelling* é um processo reversível no qual as resinas de permuta iónica absorvem o solvente do meio onde estão inseridas, variando o seu volume. Quanto mais reticuladas forem as matrizes poliméricas e quanto menor for a especificidade dos grupos funcionais com o solvente menor será a percentagem de *swelling* das mesmas [4, 8].

2.1.1. Resinas RA e RB

Neste trabalho utilizaram-se duas resinas quelantes, RA e RB, catiónicas de ácido fraco com grupos funcionais distintos, em que a resina RA possui maior afinidade para o Ca^{2+} do que para o Sr^{2+} , e a resina RB possui maior afinidade para o Sr^{2+} do que para o Ca^{2+} .

As resinas têm um aspeto visual semelhante e na Figura 2.1.(A) apresenta-se uma fotografia da resina RA e na Figura 2.1.(B) uma fotografia da resina RB.

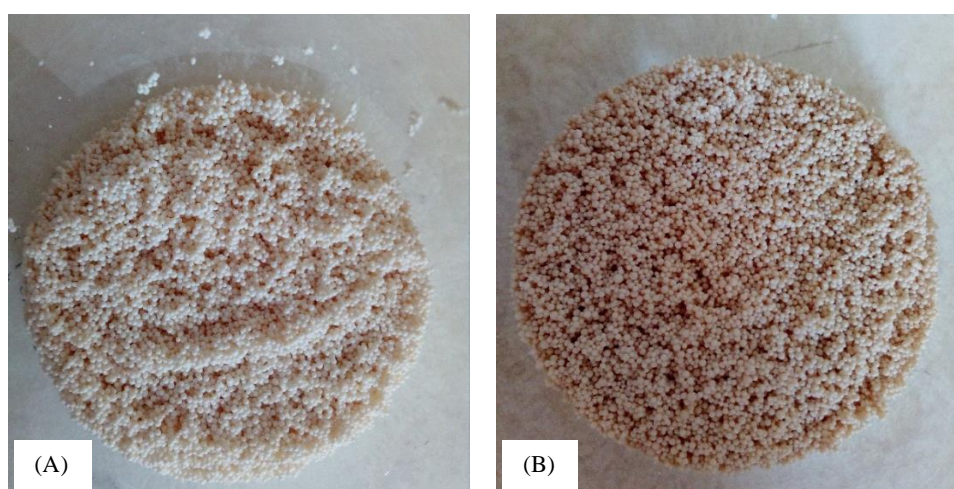


Figura 2.1 - Resinas utilizadas neste trabalho. (A) RA; (B) RB.

Na Tabela 2.1 apresentam-se algumas características destas resinas.

Tabela 2.1-Caraterísticas das resinas RA e RB fornecidas pelos fabricantes.

	RA	RB
Tipo de resina	Catiónica de ácido fraco	
Matriz polimérica	Poliestireno reticulada com divinilbenzeno	
Grupos funcionais	Amino-fosfónico	Iminodiacético
Diâmetro das partículas (μm)	400-900	
Temp. máxima de operação ($^{\circ}\text{C}$)	90	80

Através de métodos analíticos determinaram-se o diâmetro médio, o diâmetro volúmico e o diâmetro de Sauter da resina RB, e o *swelling* e a capacidade total de permuta iónica das resinas RA e RB.

2.1.1.1. Determinação do diâmetro médio, volúmico e de Sauter

a) Distribuição dos tamanhos de partículas

O diâmetro médio, d_m , o diâmetro volúmico, d_v , e o diâmetro de Sauter, d_s , da resina RB foram obtidos pela determinação da distribuição dos tamanhos das partículas. Esta foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro com o aparelho Coulter LS230, a partir da difração da luz laser da amostra de resina RB húmida, na forma de Na^+ .

Em relação à resina RA, a análise já tinha sido realizada pela CUF-QI e não foi repetida [9].

Na Figura 2.2 encontram-se representadas, em escala logarítmica, as curvas de distribuição dos tamanhos de partículas para as amostras das resinas RA e RB em percentagem volúmica, %Volume, e em percentagem volúmica cumulativa, %Volume cumulativa.

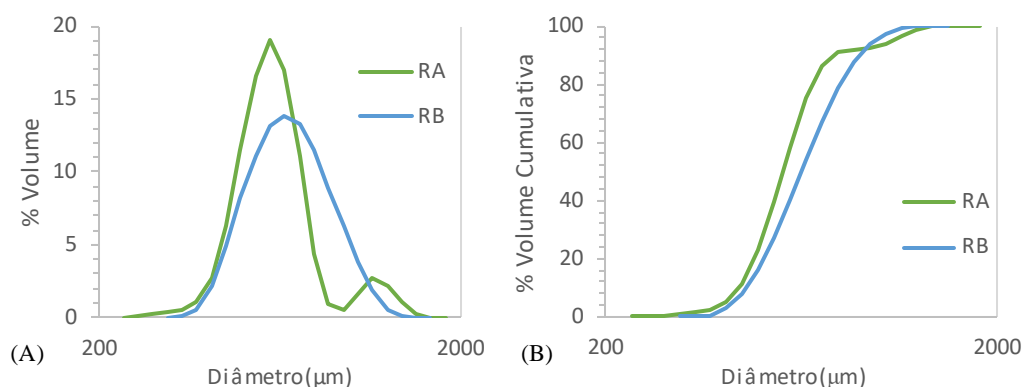


Figura 2.2 - Curvas de distribuição dos tamanhos de partículas das resinas RA e RB. (A) % Volume; (B) % Volume cumulativa.

Como é possível observar pela Figura 2.2, a amostra de resina RA apresentou uma distribuição de tamanhos de partículas bimodal, com intervalo entre os 250 e 1500 μm e a amostra de resina RB uma distribuição de tamanhos de partículas com intervalo entre os 300 e 1400 μm .

Os valores dos diâmetros médio, volúmico e de Sauter obtidos para as resinas RA e RB apresentam-se na Tabela 2.2, onde se observou que o diâmetro médio das resinas se encontra dentro do intervalo estipulado pelos fabricantes. Observou-se também que diâmetro médio da resina RA é menor que o da resina RB e, por sua vez o diâmetro volúmico e de *Sauter* também o são.

Tendo em conta que o diâmetro da resina RA é menor do que o da resina RB, espera-se que, para as mesmas condições operatórias, as limitações à transferência de massa na partícula de resina sejam menores quando comparadas com a resina RB, caso os diâmetros dos poros sejam semelhantes.

Tabela 2.2 - Diâmetro médio, volúmico e de Sauter das resinas RA e RB.

	$d_m(\mu\text{m})$	$d_v(\mu\text{m})$	$d_s(\mu\text{m})$
RA	660	630	620
RB	720	700	680

b) Microscopia eletrónica de varrimento

Com o objetivo de visualizar os diferentes tamanhos das partículas da resina RB e os respetivos poros, efetuou-se a microscopia eletrónica de varrimento de uma amostra da

resina RB seca. Esta foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, com o aparelho SEM Hitachi SU-70. As imagens da resina RA já tinham sido obtidas anteriormente pela CUF-QI e por isso não foram repetidas [9].

Na Figura 2.3 apresentam-se as respetivas imagens das duas resinas.

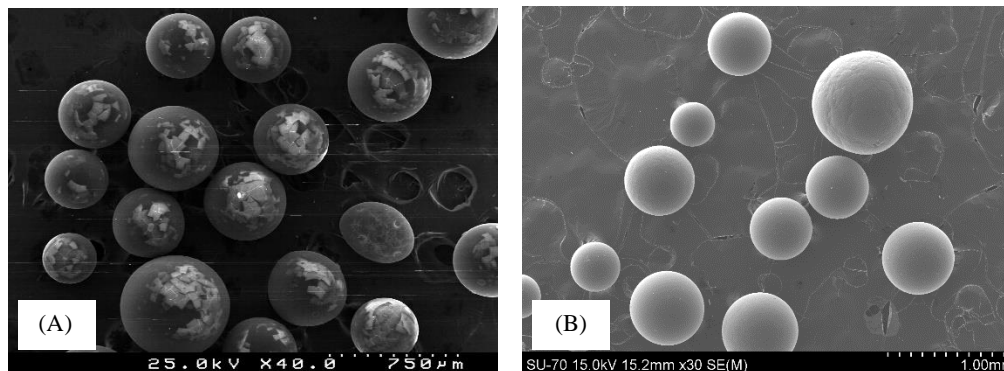


Figura 2.3 - Microscopia eletrônica de varrimento. (A) Resina RA; (B) Resina RB.

A análise por microscopia eletrônica de varrimento permitiu visualizar os diferentes tamanhos das partículas de resina RA e RB, porém, não permitiu visualizar os poros na superfície das partículas. Isto porque no processo de análise a superfície da resina é coberta por carbono para torná-la condutora, que acabou por mascarar a superfície das partículas e os respetivos poros que deverão ser de dimensões reduzidas.

2.1.1.2. Determinação do *swelling* por microscopia ótica

A microscopia ótica permitiu visualizar o efeito do *swelling* nos tamanhos das partículas de resina RA e RB. Para a realização deste método forneceram-se amostras secas das resinas e depois de se ter obtido as imagens pretendidas, procedeu-se à humedificação das mesmas, pela adição de água. Nos momentos seguintes à humedificação, observou-se ar a sair das partículas e o aumento das suas dimensões.

Com o intuito de avaliar o efeito do *swelling* determinou-se o diâmetro de uma partícula da amostra antes e depois da humedificação. As imagens obtidas apresentam-se na Figura 2.4 para a resina RA e na Figura 2.5 para a resina RB.

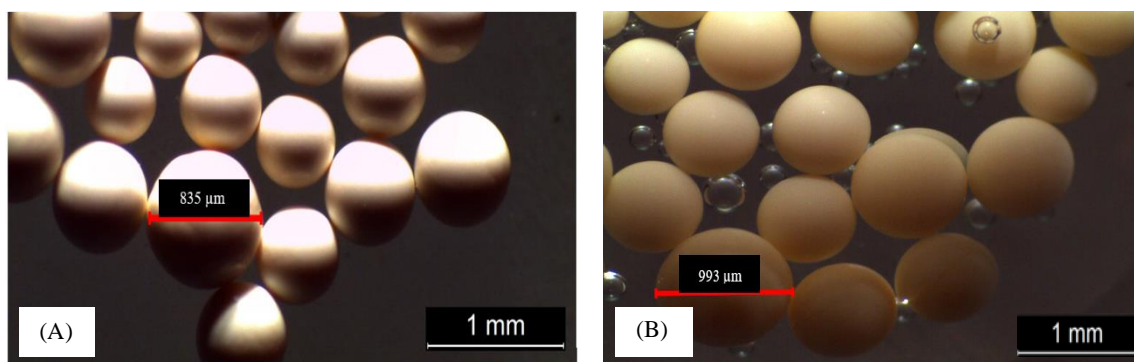


Figura 2.4 - Partículas de resina RA antes e depois da humificação. (A) RA seca; (B) RA húmida.

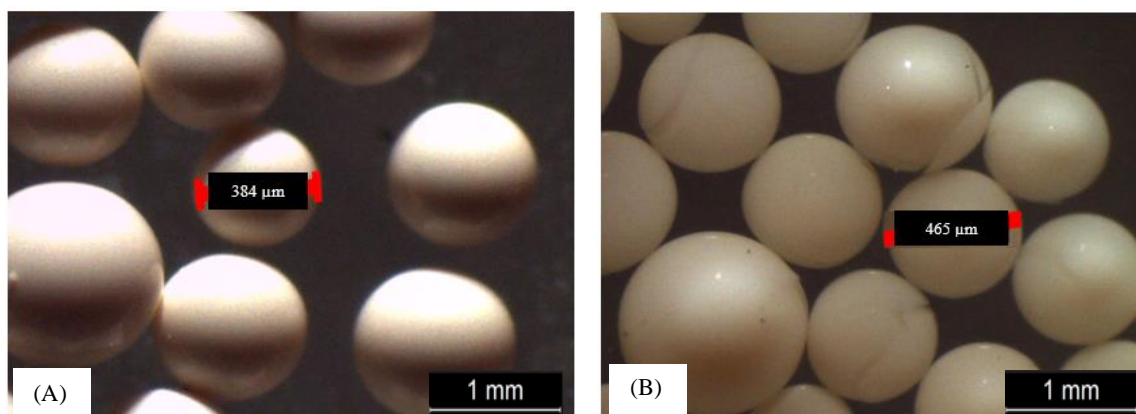


Figura 2.5 - Partículas de resina RB antes e depois da humificação. (A) RB seca; (B) RB húmida.

Através dos diâmetros representados nas Figuras anteriores, verificou-se que a partícula de resina RA aumentou cerca de 70% em volume e a partícula de resina RB aumentou cerca de 43%.

2.1.1.3. Determinação da capacidade total de permuta iónica

A capacidade total de permuta iónica foi determinada experimentalmente por dois métodos. Determinou-se também a capacidade de permuta iónica “máxima” de acordo com estrutura de cada resina.

a) Capacidade total de permuta iónica “máxima”

A capacidade total de permuta iónica “máxima” corresponde à quantidade máxima de iões que podem ser permutados, em mol por quilograma de resina considerando que a resina apenas é constituída por estireno e que todo o estireno contém um grupo funcional.

Cada unidade de resina RA tem uma massa molecular de 243,5 g/mol e cada unidade de resina RB de 246,5 g/mol, sendo que ambas possuem a capacidade de permutar 2 eq/mol. Assim sendo, a capacidade de permuta iónica total da resina RA tem o valor de 8,2 eq/kg de resina, e a da resina RB de 8,1 eq/kg resina.

b) Titulação ácido-base e fotometria de chama

A capacidade total de permuta iónica das resinas secas e húmidas foi determinada por titulação ácido-base, a partir de uma solução que esteve em contacto com a resina na forma de H^+ , e por fotometria de chama, a partir de uma solução que esteve em contacto com a resina na forma de Na^+ .

As resinas na forma de H^+ e Na^+ foram obtidas após os passos de lavagem de HCl e NaOH na coluna de permuta iónica experimental, durante a sua regeneração. Os passos da regeneração de uma coluna de permuta iónica encontram-se descritos no capítulo 3.2.

Para a realização de ambos os métodos, colocou-se previamente uma amostra de resina seca/húmida de massa conhecida num erlenmeyer com 200 mL de uma solução com título conhecido. Para a resina na forma de H^+ utilizou-se NaOH 0,1 N e para a resina na forma de Na^+ utilizou-se HCl a 7% (m/m). Deixou-se a mistura a repousar com agitação periódica durante 3 dias e ao fim desse tempo, removeu-se a solução sobrenadante.

Logo depois determinou-se a capacidade total de permuta iónica a partir da solução que esteve em contacto com a resina na forma de H^+ , por titulação com HCl, através da quantificação do teor de OH^- remanescente em solução. Quanto à solução que esteve em contacto com a resina na forma de Na^+ , determinou-se a capacidade de permuta iónica total através de fotometria de chama da solução de modo a quantificar o teor de Na^+ presente na solução.

Os resultados obtidos da capacidade total de permuta iónica da resina no estado seco, q_{t,R_s} , e no estado húmido, q_{t,R_h} , indicam-se na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Capacidade total de permuta iónica das resinas.

	Titulação ácido-base		Fotometria de chama	
	q_{t,R_s} $\left(\frac{eq}{kg R_s}\right)$	q_{t,R_h} $\left(\frac{eq}{kg R_h}\right)$	q_{t,R_s} $\left(\frac{eq}{kg R_s}\right)$	q_{t,R_h} $\left(\frac{eq}{kg R_h}\right)$
RA	5,0	5,1	4,1	4,5
RB	6,3	6,6	4,2	4,7

Pela análise da Tabela anterior observou-se que valores de capacidade de permuta iónica determinados experimentalmente são menores do que os valores de capacidade “máxima”, contudo, a capacidade de permuta iónica da resina RB é maior do que a da resina RA. Isto é explicado pelo facto das resinas não serem apenas constituídas por estireno e a capacidade de permuta iónica depender da forma como são produzidas. A capacidade de permuta iónica “máxima” apenas serve como um limite de orientação.

Comparando-se os resultados da capacidade total de permuta iónica experimental obtidos pelos dois métodos, verificou-se que por fotometria de chama os valores foram inferiores face aos obtidos por titulação da ácido-base e isto poderá ter acontecido devido a erros introduzidos durante a calibração do equipamento.

Constatou-se também que a capacidade de permuta iónica das resinas secas é inferior à das resinas húmidas e, perante isso, avaliou-se a sensibilidade da humidade na determinação de capacidade de permuta iónica total das resinas húmidas. Concluiu-se que um aumento no teor de humidade em 1% aumenta a capacidade de permuta iónica 2%.

Além disso, o teor de humidade pode não ser uniforme em toda a resina e, por conseguinte, a determinação da capacidade de permuta iónica de resina seca por titulação considera-se mais robusta. Posto isto, decidiu-se utilizar ao longo do trabalho os valores de capacidade total de permuta iónica determinados através de titulação ácido-base para as resinas na forma seca.

3. Indústria de cloro-álcalis

A indústria de cloro-álcalis é uma das maiores indústrias eletroquímicas do mundo, em que através da eletrólise da salmoura, são produzidos cloro, hidróxido de sódio e hidrogénio. Estes produtos são indispensáveis na indústria química e são utilizados no fabrico de detergentes, desinfetantes da água, pesticidas, plásticos, entre outros [1, 10].

Na CUF-QI, a salmoura passa por um processo cíclico de saturação e tratamento para poder ser alimentada à eletrólise cumprindo os padrões exigidos pelas células de membrana.

3.1. O processo cíclico da salmoura na CUF-QI

O processo cíclico da salmoura na CUF-QI encontra-se esquematizado na [Figura 3.1](#) e inclui a introdução de sal, NaCl, a sua dissolução originando a salmoura, purificação da salmoura, eletrólise e reutilização da salmoura diluída à saída da eletrólise.

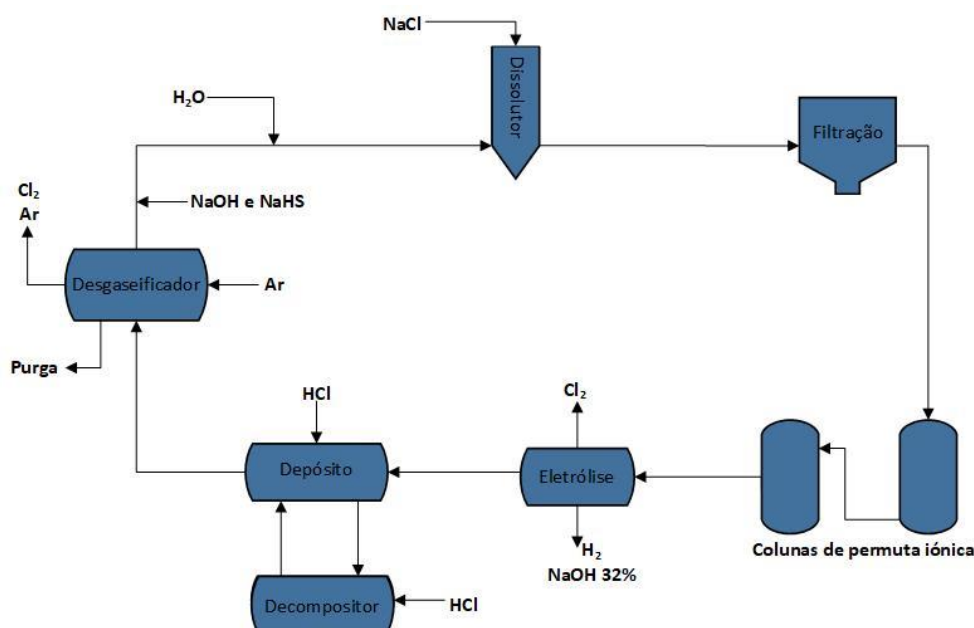
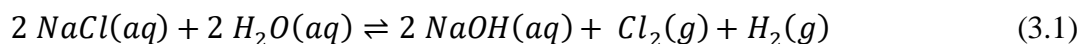


Figura 3.1 - Circuito de salmoura na CUF-QI.

Na eletrólise, a salmoura é decomposta electroliticamente por uma corrente contínua, através da reação global do processo dada pela Equação (3.1).



No compartimento do ânodo das células de membrana é alimentada salmoura concentrada, proveniente das colunas de permuta iónica, com uma concentração de 300 g/L de NaCl, e é produzido cloro e salmoura diluída com uma concentração de NaCl de 215 g/L. No compartimento do cátodo é alimentada uma solução de hidróxido de sódio diluída, onde ocorre a hidrólise da água. Os iões de sódio atravessam a membrana do ânodo para o cátodo e reagem com os iões hidróxido resultantes da hidrólise da água, produzindo hidróxido de sódio a 32 % (m/m) e hidrogénio.

À saída do processo eletrolítico a salmoura diluída vai para um tanque onde é adicionado ácido clorídrico, HCl, para diminuir a solubilidade do cloro na salmoura. A salmoura contém também produtos secundários da eletrólise tais como o clorato de sódio. De modo a prevenir a acumulação destes no circuito de salmoura, parte da salmoura diluída é enviada para o decompositor de cloratos onde estes são decompostos com HCl. O efluente do decompositor retorna ao tanque anterior.

Em seguida, o cloro que se encontra dissolvido na salmoura é removido num desgaseificador através da injeção de ar dando-se a absorção do cloro e, posteriormente é adicionada uma solução de NaOH para alcalinizar a salmoura e uma solução de hidrosulfureto de sódio, NaHS, para reduzir o cloro remanescente. À saída do desgaseificador, parte da corrente de salmoura é eliminada pela purga de modo a evitar a acumulação de sílica no circuito.

A quantidade de água consumida na eletrólise é repostada e a salmoura resultante é enviada para o dissolutor onde é alimentado sal para aumentar a sua concentração. A salmoura concentrada é posteriormente submetida a um tratamento primário e secundário de purificação, nos quais se removem os sólidos e as impurezas catiónicas bivalentes tais como o cálcio, o magnésio e o estrôncio capazes de danificar o desempenho das células de membrana.

O tratamento primário caracteriza-se por duas etapas sucessivas de filtração onde se garante a remoção de partículas com tamanho superior a 0,2 μm que se encontrem em suspensão. O tratamento secundário consiste num processo de permuta iónica em duas colunas de permuta iónica, nas quais se introduzem resinas capazes de formar um complexo estável com as impurezas, resinas quelantes, diminuindo a quantidade destas impurezas até o limite estabelecido para que a salmoura possa ser alimentada ao processo eletrolítico, sendo neste aspeto que incide o trabalho realizado.

3.1.1. Colunas de permuta iónica

As colunas de permuta iónica utilizadas no tratamento secundário de purificação da salmoura são de leito fixo e operam em série de acordo com o princípio lead/lag, em que uma funciona como primária a outra como secundária [10]. Quando a concentração de algum catião bivalente é superior ao valor máximo admissível na salmoura à saída da coluna primária, esta coluna é colocada fora de serviço para dar início à sua regeneração. A outra coluna, secundária, assume a posição da anterior, sendo alimentada por salmoura proveniente da filtração, e posteriormente a coluna regenerada começa a operar como coluna secundária, passando a ser alimentada pela salmoura à saída da coluna primária.

A regeneração das colunas de permuta iónica é constituída por sete passos em que se reestabelece a capacidade de permuta iónica das resinas, possibilitando a utilização sucessiva das mesmas [10]:

No primeiro passo remove-se a salmoura da coluna com água desmineralizada no sentido descendente. A água também remove os cloretos e cloratos presentes na salmoura, para que os cloretos não precipitem na forma de NaCl e os cloratos não se decomponham em cloro, durante o terceiro passo da regeneração.

No segundo passo introduz-se água desmineralizada no sentido ascendente para remover sólidos depositados e descompactar o leito.

No terceiro passo dá-se a regeneração da resina pela passagem de uma solução de HCl a 5% (m/m) no sentido descendente.

No quarto passo alimenta-se água desmineralizada no sentido descendente para a lavagem da solução de HCl que ficou retida na coluna.

No quinto passo a resina é convertida da forma ácida, H^+ , na forma sódica, Na^+ , através da passagem de uma solução de NaOH a 5 % (m/m) no sentido ascendente.

No sexto passo volta-se a passar água desmineralizada para a lavagem de NaOH retido na coluna e para finalizar o processo de regeneração, passo 7, a água é removida pela passagem de salmoura filtrada pela coluna no sentido descendente.

3.1.1.1. Acompanhamento da regeneração de uma coluna de permuta iônica

A regeneração de uma das colunas de permuta iônica industrial foi acompanhada para avaliar cada passo e retiraram-se algumas amostras para a determinação de alguns parâmetros analíticos.

Durante o primeiro passo retiraram-se três amostras, ao fim de 10, 40 e 80 minutos, com o objetivo de determinar a condutividade e as concentrações de NaCl e NaClO₃ na solução à saída da coluna. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Condutividade, concentração de NaCl e de NaClO₃ na solução à saída da coluna durante o 1º passo da regeneração.

Tempo (min)	Condutividade (mS/cm)	C_{NaCl} (g/L)	C_{NaClO_3} (g/L)
10	156	318	10,1
40	149	301	10,7
80	6,7	18	0,7

Os valores da condutividade mostram que inicialmente existiam concentrações de iões elevadas no efluente da coluna, resultantes da remoção da salmoura pela passagem de água desmineralizada, e que diminuem durante o decurso desta etapa. As concentrações de NaCl e NaClO₃ também diminuíram, o que seria de esperar, visto que neste passo devem ser removidos os cloretos e cloratos para evitar a cristalização do sal e evitar a formação de cloro livre, capaz de danificar a resina, durante a passagem de HCl pela coluna no terceiro passo da regeneração.

No segundo passo retiraram-se novamente três amostras, aos 15, 40 e 55 minutos para determinar a condutividade da solução. Obteve-se que a condutividade continuou a decrescer com valores de 4,3 mS/cm, 3,2 mS/cm, e 2,6 mS/cm nas respetivas amostras.

No terceiro e quarto passo retiraram-se amostras à saída da coluna de 10 em 10 minutos para avaliar a evolução das concentrações de H⁺ e de Ca²⁺ à saída da coluna. Com os resultados obtidos construiu-se o gráfico representado na Figura 3.2.

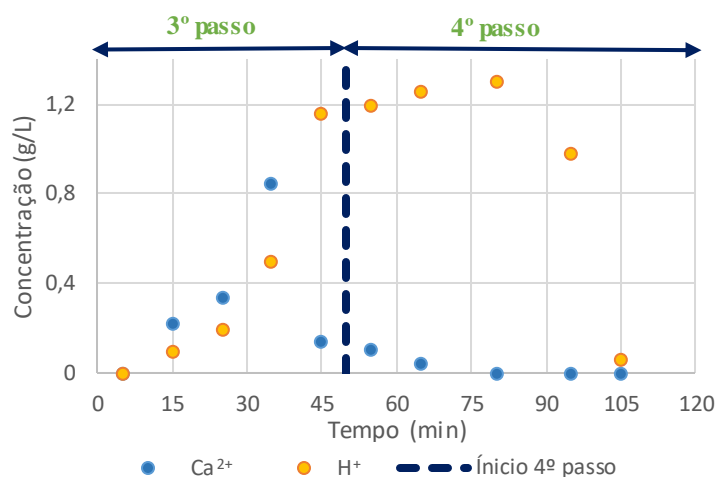


Figura 3.2 - Evolução das concentrações de H^+ e de Ca^{2+} à saída da coluna durante o 3º e 4º passos da regeneração.

A solução de HCl demorou cerca de 15 minutos a percorrer a coluna, visto que, só a partir desse instante é que foi detetado H^+ e Ca^{2+} à saída. Aos 80 minutos, o efluente da coluna estava livre de Ca^{2+} o que significa que todos os sítios ativos disponíveis para a permuta estavam na forma de H^+ e que todo o Ca^{2+} e os outros cátions presentes no leito da coluna antes da regeneração foram removidos.

No quinto e sexto passo retiraram-se amostras à saída da coluna de modo a avaliar a evolução da concentração de OH^- na solução à saída. Com os resultados obtidos em ambos os passos construiu-se o gráfico representado na Figura 3.3.

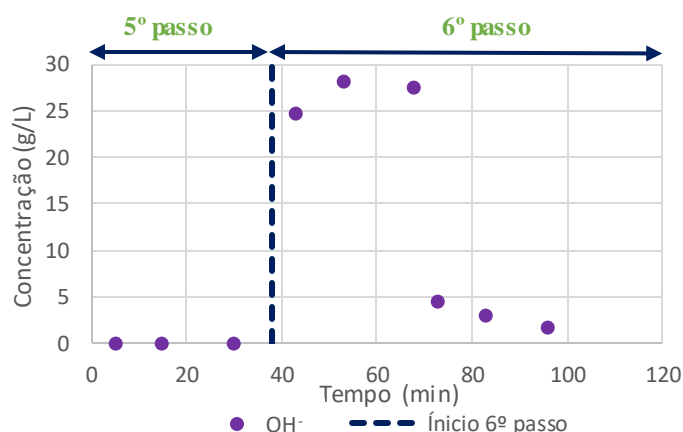


Figura 3.3 - Evolução da concentração de OH^- à saída da coluna durante o 5º e 6º passos da regeneração.

O quinto passo decorreu em cerca de 38 minutos e verificou-se que durante este tempo a concentração de OH^- à saída da coluna se manteve em zero, o que mostra que a solução de NaOH não percorreu toda a coluna durante este passo.

Quando se iniciou o sexto passo, foi logo detetado OH^- à saída da coluna, sendo que nos primeiros 30 minutos a sua concentração variou entre 24,8 g/L e 27,5 g/L. Em seguida, a concentração começou a diminuir até atingir um valor residual no final do passo.

O facto da duração do quinto passo ter sido inferior à esperada deveu-se ao mau funcionamento da bomba à saída do tanque de NaOH que começou a debitar mais caudal para a coluna. Isto tornou necessária a análise deste passo de forma mais detalhada.

Tendo em conta que não foi detetado NaOH à saída da coluna, calculou-se o volume percorrido pela solução durante o passo, que foi de 22 m³. Sabendo-se que o volume de resina no interior da coluna é de 8 m³ e que o volume total da coluna é de 25 m³, verificou-se que a solução percorreu o leito de resina, apesar de não ter percorrido toda a extensão da coluna.

Ainda assim, realizou-se o estudo deste passo em regenerações anteriores, onde se verificou que esta redução existia desde 2016. Com o intuito de avaliar se isto afetou a conversão das resinas da forma de H^+ para Na^+ analisou-se o tempo entre regenerações das colunas desde janeiro de 2016 onde se evidenciou que o tempo entre regenerações se manteve mais ou menos constante durante os meses de análise.

Isto levou a concluir que apesar do quinto passo ter tido uma duração inferior à especificada e da solução de NaOH não ter percorrido toda a coluna, a conversão da resina nem os ciclos de operação das colunas foram afetados.

Por fim, ao fazer uma análise global ao processo de regeneração concluiu-se que a resina inserida na coluna se comporta de acordo com o esperado, e, além disso, o facto do efluente da coluna no final do quarto passo se encontrar livre de cátions bivalentes e do efluente do passo cinco se encontrar livre de NaOH, possibilita o aproveitamento destas correntes na empresa, com o seu eventual envio para o tanque T1331 ou também para o tanque T1201, no caso do efluente do quarto passo.

4. Experiências em descontínuo

Neste capítulo determinaram-se as constantes de sorção entre o Ca^{2+} e o Na^+ e entre o Sr^{2+} e o Na^+ através da realização de experiências em descontínuo denominadas por ensaios de equilíbrio.

4.1. Equilíbrio de sorção

A expressão geral do processo de permuta iónica entre os contra-íons A e B é dada pela Equação (4.1) [4].

$$v_A A^{z_A} + v_B \bar{B}^{z_B} \rightleftharpoons v_A \bar{A}^{z_A} + v_B B^{z_B} \quad \text{tal que} \quad v_A z_A = v_B z_B \quad (4.1)$$

onde v_A e v_B se referem aos coeficientes estequiométricos dos contra-íons, z_A e z_B às respectivas cargas e a barra indica as espécies ligadas aos co-íons na resina.

Na Figura 4.1 apresenta-se um esquema do processo de permuta iónica numa resina catiónica contendo contra-íons A inserida numa solução com contra-íons B . Os contra-íons permutam entre si até se atingir o equilíbrio de permuta iónica/sorção. A partir desse momento, a concentração dos contra-íons em cada uma das fases passa a ser constante.

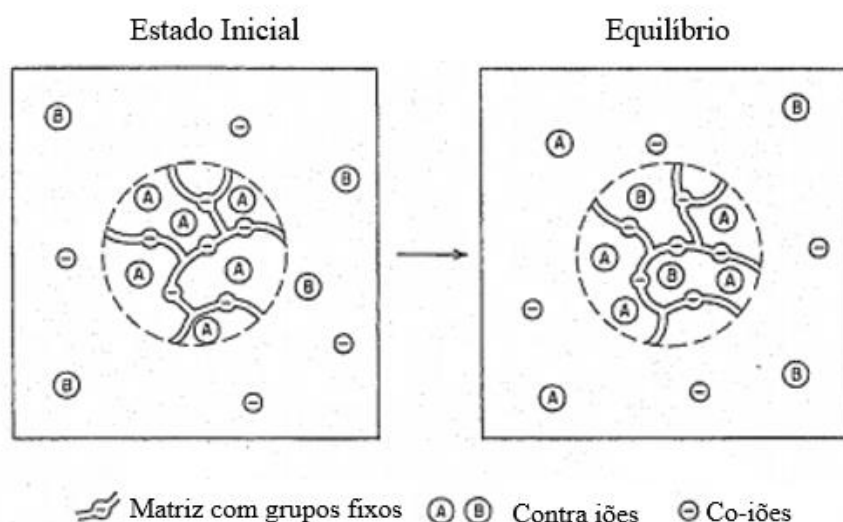


Figura 4.1 - Representação esquemática do processo de permuta iónica numa resina catiónica contendo contra-íons A inserida numa solução com contra-íons B [4].

Neste trabalho o equilíbrio de sorção foi representado pela lei de ação das massas deduzida a partir da expressão geral de permuta iônica, obtendo-se a Equação (4.2) que define a constante de equilíbrio de sorção [11].

$$K_{\frac{A}{B}} = \left(\frac{a_B^{v_A} \bar{a}_A^{v_B}}{\bar{a}_B^{v_A} a_A^{v_B}} \right) \quad (4.2)$$

onde a_i e \bar{a}_i correspondem à atividade de i na salmoura e na resina.

A atividade da espécie i na solução de salmoura é dada pela Equação (4.3) [14, 15].

$$a_i = \gamma_{i,\zeta} \zeta_i \quad (4.3)$$

em que ζ_i se refere à escala de concentração utilizada para determinar a concentração na solução de salmoura e $\gamma_{i,\zeta}$ ao coeficiente de atividade por convenção simétrica na mesma escala de concentração. O coeficiente de atividade traduz o afastamento ao comportamento ideal da espécie devido às interações com outras espécies presentes na salmoura e no capítulo 4.1.1 apresentam-se as diferentes convenções nas quais pode ser definido.

Por sua vez a atividade da espécie i na resina é dada pela Equação (4.4).

$$\bar{a}_i = \bar{\gamma}_i q_i \quad (4.4)$$

onde q_i corresponde à quantidade sorvida e $\bar{\gamma}_i$ ao coeficiente de atividade na resina por convenção simétrica capaz de quantificar o afastamento ao comportamento ideal na resina.

Neste trabalho assumiu-se a idealidade na fase sólida, $\bar{\gamma}_i = 1$, e com isso a atividade de uma espécie na resina é apenas traduzida pela quantidade sorvida, q_i .

As equações de permuta iônica entre os íons de interesse, Ca^{2+} e Sr^{2+} , com o Na^+ apresentam-se nas Equações (4.5) e (4.6).



As constantes de equilíbrio de sorção, $K_{\frac{Ca^{2+}}{Na^+}}$ e $K_{\frac{Sr^{2+}}{Na^+}}$, obtidas por aplicação da expressão geral do processo de permuta iônica, são expressas pelas Equações (4.7) e (4.8), para os iões de interesse, Ca^{2+} e Sr^{2+} , com o Na^+ .

$$K_{\frac{Ca^{2+}}{Na^+}} = \frac{(\gamma_{Na^+,c} C_{Na^+})^2 q_{Ca}}{(q_{Na})^2 (\gamma_{Ca^{2+},c} C_{Ca^{2+}})} \quad (4.7)$$

$$K_{\frac{Sr^{2+}}{Na^+}} = \frac{(\gamma_{Na^+,c} C_{Na^+})^2 q_{Sr}}{(q_{Na})^2 (\gamma_{Sr^{2+},c} C_{Sr^{2+}})} \quad (4.8)$$

Assumindo-se que as espécies se comportam de igual modo tanto na presença de outras espécies como sozinhas na solução de salmoura, comportamento ideal, os coeficientes de atividade por convenção simétrica são unitários. Ao substituí-los nas Equações anteriores obtêm-se as constantes de sorção ideais, $\bar{K}_{\frac{Ca^{2+}}{Na^+}}$ e $\bar{K}_{\frac{Sr^{2+}}{Na^+}}$.

4.1.1. Coeficientes de atividade

Os coeficientes de atividade podem ser definidos de acordo com duas convenções: simétrica ou assimétrica [12, 13].

De acordo com a lei de Raoult, os coeficientes de atividade de uma espécie numa solução, soluto ou solvente, são iguais à unidade quando apenas essa espécie existe em solução, ou seja, $\gamma_i \rightarrow 1$ quando $x_i \rightarrow 1$. Dado que a referência é a mesma para o soluto e para o solvente, o estado puro, esta convenção designa-se simétrica.

Segundo a lei de Henry, as referências para o soluto e para o solvente são distintas, e por isso esta convenção designa-se assimétrica. A referência para o solvente é o estado puro, $\gamma_i \rightarrow 1$ quando $x_i \rightarrow 1$, e a referência do soluto é o estado diluído, $\gamma_i^* \rightarrow 1$ quando $x_i \rightarrow 0$.

Se os coeficientes de atividade forem definidos por convenção assimétrica podem ser convertidos em convenção simétrica, e vice versa, através da manipulação da expressão que define o coeficiente de atividade a diluição infinita, γ_i^∞ , dada pela Equação (4.9) [14].

$$\gamma_i^\infty = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^*} \quad (4.9)$$

Em soluções eletrolíticas muitas vezes apresenta-se o coeficiente de atividade médio iônico por convenção simétrica, γ_{\pm} , e a molalidade média iônica, m_{\pm} , em vez dos coeficientes de atividade e da molalidade individual das espécies. Estes são definidos pelas Equações (4.10) e (4.11) [12, 15].

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} \quad (4.10)$$

$$m_{\pm} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-} m_{sal}^v)^{\frac{1}{v}} \quad (4.11)$$

onde v corresponde ao somatório dos coeficientes estequiométricos do catião, v_+ , e do ânion, v_- , e m_{sal} corresponde à molalidade do sal.

4.1.1.1. Modelos termodinâmicos: UNIQUAC-Estendido e Bromley

Neste trabalho avaliaram-se dois modelos termodinâmicos capazes de descrever a não idealidade da mistura na solução de salmoura durante o processo de permuta iônica: modelo UNIQUAC-Estendido e o modelo de Bromley.

As equações apresentadas pelos modelos para calcular os coeficientes de atividade encontram-se descritas a seguir:

a) Modelo termodinâmico UNIQUAC-Estendido

O modelo termodinâmico UNIQUAC-Estendido foi desenvolvido por Thomsen et.al (1996) e contém 3 termos: combinatório, residual, e eletrostático que é representado pela expressão do modelo termodinâmico de Debye-Hückel. O modelo utiliza a fração molar como escala de concentração e os coeficientes de atividade dos iões são descritos por convenção assimétrica [15].

Assim sendo, os coeficientes de atividade assimétricos dos iões, $\gamma_{i,x}^*$, são obtidos através da Equação (4.12).

$$\ln \gamma_{i,x}^* = \ln \frac{\gamma_{i,x}^C}{\gamma_{i,x}^{\infty,C}} + \ln \frac{\gamma_{i,x}^R}{\gamma_{i,x}^{\infty,R}} + \ln \gamma_{i,x}^{*,DH} \quad \text{com } i \neq H_2O \quad (4.12)$$

onde $\gamma_{i,x}$ e $\gamma_{i,x}^{\infty}$ correspondem aos coeficientes de atividade por convenção simétrica e a diluição infinita calculados em fração molar.

O coeficiente de atividade simétrico da água, $\gamma_{w,x}$, é calculado pela Equação (4.13).

$$\ln \gamma_{w,x} = \ln \gamma_{w,x}^C + \ln \gamma_{w,x}^R + \ln \gamma_{w,x}^{DH} \quad (4.13)$$

As Equações para calcular cada termo do modelo bem como os valores dos parâmetros necessários para aplicação do modelo, encontram-se nos **Anexos A.1** e **A.2**.

b) Modelo termodinâmico de Bromley

Em 1973, Bromley apresentou um modelo termodinâmico capaz de calcular os coeficientes de atividade, derivado a partir do modelo termodinâmico de Debye-Hückel. Com este modelo calcula-se diretamente o coeficiente de atividade médio molal do sal num sistema binário de acordo com a Equação (4.14) [16].

$$\log \gamma_{\pm,m} = -\frac{A_{DH}|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + B_{ij}I \quad (4.14)$$

em que A_{DH} corresponde ao parâmetro de Debye-Hückel [14] e pode ser aproximado, entre 0 °C e 112,15 °C pela Equação (4.15), onde T é a temperatura em °C.

$$A_{DH} = \frac{1,131 + 1,335 \times 10^{-3}T + 1,164 \times 10^{-5}T^2}{\ln(10)} \quad (4.15)$$

e B_{ij} corresponde ao parâmetro de interação de Bromley entre o catião i com carga z_+ e o anião j com carga z_- dado pela Equação (4.16).

$$B_{ij} = \frac{(0,06 + 0,6B)|z_+z_-|}{\left(1 + \frac{1,5}{|z_+z_-|}I\right)^2} + B_i + B_j + \delta_i \times \delta_j \quad (4.16)$$

onde B_i e δ_i se referem aos parâmetros de interação do catião e B_j e δ_j do anião. Os valores utilizados destes parâmetros para a aplicação do modelo encontram-se no **Anexo B.1**.

A força iônica da solução, I , é expressa em mol/kg e é obtida pela Equação (4.17).

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\text{espécies}}} m_i z_i^2 \quad (4.17)$$

em que N corresponde ao número de espécies, m_i , à molalidade de i e z_i à carga do ião.

Quando se trata de um sistema multicomponente, Bromley apresentou uma expressão para determinar o coeficiente de atividade por convenção simétrica dos iões em molalidade.

O coeficiente de atividade do catião i é dado pela Equação (4.18) sendo o do anião equivalente [16].

$$\log \gamma_{i,m} = -\frac{A_{DH} z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_i \quad (4.18)$$

onde F_i corresponde ao parâmetro de interação de Bromley do catião i com todos os aniões j em sistemas multicomponentes, obtido através da Equação (4.19).

$$F_i = \sum_{j=1}^{N_{\text{aniões}}} B_{ij} z_{ij}^2 m_j \quad (4.19)$$

em que $N_{\text{aniões}}$ se refere ao número de aniões presentes, e z_{ij} à média aritmética do módulo, das cargas dos iões envolvidos determinada através da Equação (4.20).

$$z_{ij} = \frac{|z_i| + |z_j|}{2} \quad (4.20)$$

4.1.1.2. Comparação entre os modelos termodinâmicos

A solução de salmoura utilizada neste trabalho provém de uma solução de salmoura do processo, composta por NaCl, Na₂SO₄, NaClO₃, NaOH e Na₂CO₃, à qual se adicionou CaCl₂ e/ou SrCl₂. As concentrações de Na₂CO₃ e NaOH na salmoura eram desprezáveis face às outras concentrações das outras espécies e por isso não foram consideradas na aplicação dos modelos termodinâmicos.

Com o intuito de comparar os modelos termodinâmicos UNIQUAC-Estendido e de Bromley de modo a escolher aquele que melhor traduzisse a não idealidade da mistura na solução de salmoura, calculou-se o coeficiente de atividade médio molar do NaCl no sistema NaCl + H₂O e do Na₂SO₄ no sistema Na₂SO₄ + H₂O, a 25 °C, utilizando os modelos termodinâmicos acima referidos, $\gamma_{\pm,m}^{calc}$, e comparou-se-os com os coeficientes de atividade experimentais retirados da literatura, $\gamma_{\pm,m}^{exp}$ [17]. Representou-se graficamente os coeficientes de atividade obtidos através dos modelos termodinâmicos e os experimentais em função da molalidade para cada sistema binário, e determinou-se o desvio médio relativo, AAD, de acordo com a Equação (4.21).

$$AAD(\%) = \frac{100}{N} \sum_{k=1}^N \left| \frac{\gamma_{\pm,m}^{exp} - \gamma_{\pm,m}^{calc}}{\gamma_{\pm,m}^{exp}} \right| \quad (4.21)$$

onde N corresponde ao número total de pontos experimentais.

Os resultados obtidos encontram-se na [Figura 4.2](#) e na [Tabela 4.1](#).

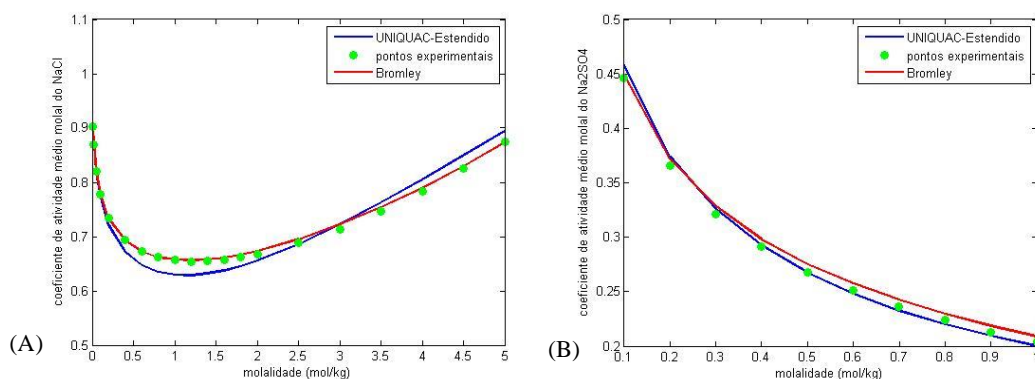


Figura 4.2 - Coeficientes de atividade médios molal em função da molalidade do sal a 25 °C: (A) NaCl; (B) Na₂SO₄.

Tabela 4.1 - Desvios médios relativos entre os coeficientes de atividade determinados através dos modelos termodinâmicos e os coeficientes de atividade experimentais.

	$AAD_{UNQUAC-Estendido}(\%)$	$AAD_{Bromley}(\%)$
NaCl	2,25	0,42
Na ₂ SO ₄	1,49	2,28

Através das Figuras anteriores e da Tabela 4.1 verificou-se que o modelo termodinâmico que melhor traduz o coeficiente de atividade molal do NaCl em função da sua molalidade no sistema NaCl + H₂O é o modelo de Bromley, porém, no sistema Na₂SO₄ + H₂O o modelo termodinâmico UNQUAC-Estendido apresentou melhores resultados.

Com base nos resultados anteriores não foi possível tirar conclusões acerca de qual deveria ser o modelo termodinâmico mais adequado para representar a não idealidade da mistura na salmoura, e por isso, decidiu-se calcular utilizando os modelos, a solubilidade do NaCl e do Na₂SO₄ nos sistemas NaCl + H₂O e Na₂SO₄ + H₂O a várias temperaturas e comparou-se os valores obtidos com os valores de solubilidade experimentais [17]. O procedimento de determinação da solubilidade encontra-se descrito no **Anexo A.3**.

Na Figura 4.3.(A) e 4.3.(B) apresentam-se as respectivas solubilidades do NaCl e do Na₂SO₄ a várias temperaturas.

Através da Figura 4.3.(A) verificou-se que ambos os modelos apresentaram resultados satisfatórios da solubilidade do NaCl em H₂O a 25 °C, contudo, com o aumento da temperatura a solubilidade calculada pelo modelo de Bromley apresentou maiores desvios uma vez que os parâmetros utilizados são para 25 °C. Assim, tentou-se fazer uma correção dos parâmetros de Bromley deste sistema com a temperatura onde se concluiu que com um polinómio de quarto grau seria possível fazer esse ajuste.

Quanto à solubilidade do Na₂SO₄ apresentada na Figura 4.3.(B) verificou-se que quando se utilizou o modelo de Bromley, os desvios foram maiores em toda a gama de temperaturas, principalmente até aos 303 K. Tentou-se fazer uma correção dos parâmetros para temperaturas acima desta temperatura, no entanto, não foi possível fazer esse ajuste recorrendo a um polinómio.

Apesar dos parâmetros do modelo de Bromley estarem definidos para uma temperatura fixa e não se conseguir fazer o ajuste dos mesmos com a temperatura para todos

os componentes da mistura existente na salmoura, quando se utiliza o modelo UNIQUAC-Estendido é necessário introduzir no modelo seis parâmetros por cada sal presente na mistura, o que também desfavorece a sua utilização.

Tendo em conta os aspetos referidos e a quantidade de componentes existentes na salmoura, decidiu-se utilizar o modelo de Bromley para traduzir a não idealidade da mistura, uma vez que os parâmetros para o cálculo dos coeficientes de atividade dos componentes da solução são conhecidos.

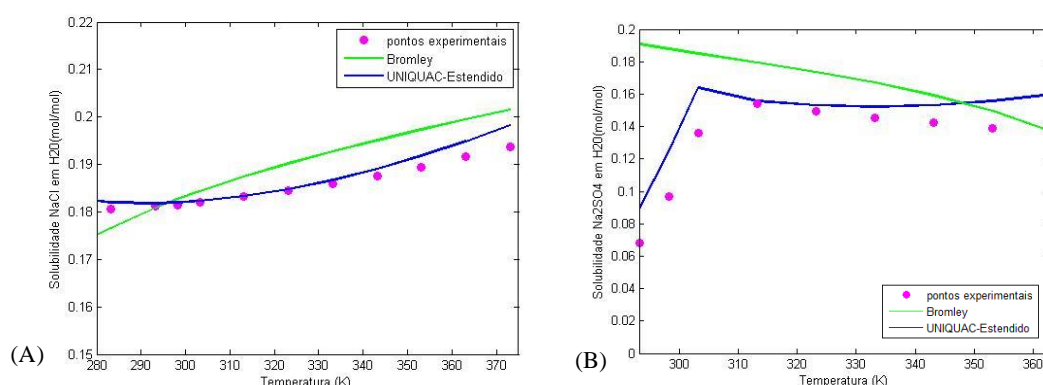


Figura 4.3 - Solubilidade do sal a várias temperaturas. (A) NaCl; (B) Na₂SO₄.

Por fim, de modo a evidenciar se o modelo escolhido era capaz de traduzir os coeficientes de atividade dos restantes componentes da mistura, comparou-se os coeficientes de atividade médios molal do NaClO₃, CaCl₂ e SrCl₂ nos sistemas NaClO₃ + H₂O, CaCl₂ + H₂O e SrCl₂ + H₂O calculados através do modelo de Bromley, com os coeficientes de atividade dos respetivos sais experimentais retirados da literatura [17]. As representações gráficas encontram-se no **Anexo B.2** e os desvios médios relativos obtidos foram: $AAD_{NaClO_3}=0,65\%$, $AAD_{CaCl_2}=1,47\%$ e $AAD_{SrCl_2}=1,46\%$ o que comprova uma boa representação dos coeficientes de atividade a 25 °C pelo modelo termodinâmico de Bromley.

O procedimento adotado para determinar os coeficientes de atividade dos componentes da salmoura com o modelo de Bromley encontra-se descrito no **Anexo B.3**.

4.2. Ensaio de equilíbrio

Foram realizados 10 ensaios de equilíbrio em que se estudou o efeito da temperatura, do pH e das concentrações de Ca²⁺ e Sr²⁺ da salmoura nas constantes de sorção determinadas

considerando a não idealidade da mistura e, posteriormente, comparou-se as constantes de sorção não ideais com as ideais.

Na Tabela 4.2 apresentam-se os parâmetros em estudo e as respectivas condições operatórias em cada ensaio, sendo que os ensaios 1,5 e 9 foram considerados de referência.

Tabela 4.2 - Parâmetros em estudo e condições operatórias utilizados nos ensaios de equilíbrio.

Ensaio	Parâmetro em estudo	Concentração de Sr^{2+} (ppm)	Concentração de Ca^{2+} (ppm)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	pH
1	-	0	50	70	10
2	Temperatura		50	50	10
3	Conc. de Ca^{2+}		75	70	10
4	pH		50	70	7
5	-	25	0	70	10
6	Temperatura	25		50	7
7	Conc. de Sr^{2+}	50		70	10
8	pH	25		70	10
9	-	25	50	70	10
10	Temperatura			50	10

Cada ensaio foi realizado em 4 erlenmeyers inseridos num banho termostático com agitação, 70 rpm, durante 2 dias e meio, nos quais se introduziu cerca de 1g de resina RA ou RB na forma de Na^+ de acordo com o esquema representado na Figura 4.4. Em seguida adicionou-se 500 mL de salmoura e, ao fim do tempo estipulado para atingir o equilíbrio, separou-se a solução da resina e determinou-se a concentração de Ca^{2+} e Sr^{2+} na solução, C_i , por ICP.

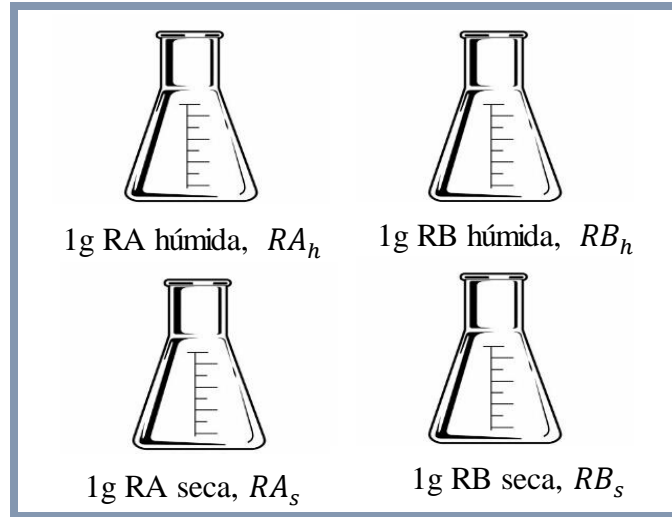


Figura 4.4 - Esquema representativo da organização dos erlenmeyers, adaptados de [18].

Conhecidas as concentrações anteriores e as concentrações na salmoura no início de cada ensaio de equilíbrio, $C_{i,0s}$, determinou-se as quantidades sorvidas pela resina, q_i , através da manipulação do balanço de massa ao vaso fechado, obtendo-se a Equação (4.22).

$$q_i = \frac{V_L (C_{i,0s} - C_i)}{m_s} \quad (4.22)$$

onde V_L corresponde ao volume de salmoura adicionado ao erlenmeyer e m_s à massa de resina seca, calculada a partir do teor de humidade nos ensaios realizados com resina húmida.

A quantidade sorvida de Na^+ , q_{Na} , foi calculada através manipulação do balanço de massa aos sítios ativos quando se atingiu o equilíbrio, obtendo-se a Equação (4.23).

$$q_{Na} = q_t - 2q_{Ca} - 2q_{Sr} \quad (4.23)$$

4.2.1. Ensaios de equilíbrio entre Ca^{2+} e Na^+

Os ensaios de equilíbrio entre Ca^{2+} e Na^+ são descritos pelos ensaios 1,2,3 e 4.

O ensaio 1 foi considerado o ensaio de referência, o ensaio 2 traduz o efeito da temperatura, o ensaio 3 o efeito da concentração de Ca^{2+} e o ensaio 4 o efeito do pH. Os resultados obtidos no ensaio de referência, ensaio 1, apresentam-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Resultados de equilíbrio obtidos no ensaio de referência, ensaio 1.

	$C_{Ca^{2+}}$ (ppm)	q_{Ca} $\left(\frac{mol}{kg R_s}\right)$	q_{Na} $\left(\frac{mol}{kg R_s}\right)$	$\bar{K}_{\frac{Ca^{2+}}{Na^+}}$	$\hat{\bar{K}}_{\frac{Ca^{2+}}{Na^+}}$
RA_h	7,0	1,3	2,3	72	36
RA_s	4,9	0,5	4,1	12	6,4
RB_h	4,9	1,2	3,8	37	19
RB_s	3,2	0,5	5,3	12	6,0

Através da Tabela 4.3 verificou-se que as concentrações de Ca^{2+} na salmoura quando se atingiu o equilíbrio foram superiores nos erlenmeyers contendo resina húmida e, por conseguinte, as quantidades de Ca^{2+} sorvidas e as constantes de sorção também o foram.

Uma possibilidade para a diferença nas constantes de sorção deve-se à quantificação do teor de humidade da resina húmida. Na realização dos ensaios com resina húmida considerou-se que o teor de humidade era idêntico entre a amostra de resina húmida utilizada nestes ensaios e a amostra de resina húmida utilizada para determinar a massa de resina seca, a partir do teor de humidade. Porém, como apenas se utilizou 1g de resina em cada erlenmeyer e o efeito da humidade é significativo na determinação da massa seca, uma diferença entre as humidades das duas amostras perturba os resultados.

Os resultados de equilíbrio que traduzem o efeito da temperatura nas constantes de sorção, ensaio 2, encontram-se na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Resultados de equilíbrio obtidos no ensaio 2 para o estudo do efeito da temperatura.

	$C_{Ca^{2+}}$ (ppm)	q_{Ca} $\left(\frac{mol}{kg R_s}\right)$	q_{Na} $\left(\frac{mol}{kg R_s}\right)$	$\bar{K}_{\frac{Ca^{2+}}{Na^+}}$	$\hat{\bar{K}}_{\frac{Ca^{2+}}{Na^+}}$
RA_h	9,4	1,7	1,7	124	68
RA_s	2,9	0,6	3,7	31	17
RB_h	6,7	1,5	3,2	43	24
RB_s	5,8	0,6	5,1	7,6	4,0

Perante a diminuição da temperatura, a concentração de Ca^{2+} na salmoura quando se atingiu o equilíbrio diminuiu no erlenmeyer contendo a resina RA e a constante de sorção

4. Experiências em descontínuo

associada aumentou para mais do dobro. Por sua vez, no erlenmeyer contendo a resina RB verificou-se o oposto, na medida em que a concentração de Ca^{2+} aumentou face ao ensaio de referência e a constante de sorção diminuiu quase para metade.

Os resultados de equilíbrio que traduzem o efeito da concentração de Ca^{2+} nas constantes de sorção, ensaio 3, encontram-se na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Resultados de equilíbrio obtidos no ensaio 3 para o estudo do efeito da concentração de Ca^{2+} .

	$C_{\text{Ca}^{2+}}$ (ppm)	q_{Ca} $\left(\frac{\text{mol}}{\text{kg } R_s}\right)$	q_{Na} $\left(\frac{\text{mol}}{\text{kg } R_s}\right)$	$\hat{K}_{\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Na}^+}}$	$\hat{\bar{K}}_{\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Na}^+}}$
RA_h	56	0,8	3,3	2,7	1,3
RA_s	16	0,8	3,5	8,3	4,1
RB_h	32	1,4	3,4	8,0	4,0
RB_s	3,4	0,9	4,5	29	14

Quando se aumentou a concentração de Ca^{2+} na solução de salmoura, em ambos os erlenmeyers, as concentrações de Ca^{2+} na solução de salmoura quando se atingiu o equilíbrio aumentaram em relação ao ensaio de referência, e a constante de sorção diminuiu no erlenmeyer contendo a resina RA e aumentou no erlenmeyer contendo a resina RB.

Os resultados de equilíbrio que traduzem o efeito do pH nas constantes de sorção, ensaio 4, encontram-se na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Resultados de equilíbrio obtidos no ensaio 4 para o estudo do efeito do pH.

	$C_{\text{Ca}^{2+}}$ (ppm)	q_{Ca} $\left(\frac{\text{mol}}{\text{kg } R_s}\right)$	q_{Na} $\left(\frac{\text{mol}}{\text{kg } R_s}\right)$	$\hat{K}_{\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Na}^+}}$	$\hat{\bar{K}}_{\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Na}^+}}$
RA_h	6,9	2,1	0,8	1016	512
RA_s	0,10	0,8	3,4	141	69
RB_h	6,6	1,7	2,8	70	34
RB_s	3,0	2,1	0,8	22	11

A diminuição do pH da solução de salmoura afetou o equilíbrio de sorção de forma semelhante, dado que, em ambos os erlenmeyers a concentração de Ca^{2+} na solução de salmoura final diminui e as constantes de sorção aumentaram.

Por fim, verificou-se que em todos os ensaios realizados as constantes de sorção entre o Ca^{2+} e o Na^+ determinadas, assumindo a não idealidade da mistura, foram superiores em relação às constantes de sorção ideais, em cerca do dobro. A razão para tal se ter verificado está relacionada principalmente com a afinidade do Ca^{2+} em relação ao Cl^- quando juntos em solução. As interações entre estes dois iões são de tal forma elevadas que provocam a diminuição do coeficiente de atividade do Ca^{2+} relativamente ao estado puro, o que aumenta a constante de sorção.

Na Tabela 4.7 apresenta-se o resumo das tendências dos resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio entre Ca^{2+} e Na^+ , onde se verificou que os resultados obtidos nestes ensaios de equilíbrio não permitiram avaliar os efeitos dos parâmetros nas constantes de sorção, uma vez que as resinas se comportam sempre de maneira diferente perante a variação dos mesmos.

Tabela 4.7 - Tendências dos resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio entre Ca^{2+} e Na^+ .

	RA		RB	
	$C_{\text{Ca}^{2+}}$	$\hat{K}_{\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Na}^+}}$	$C_{\text{Ca}^{2+}}$	$\hat{K}_{\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Na}^+}}$
↓ Temperatura	↓	↑	↑	↓
↑ Concentração de Ca^{2+}	↑	↓	↑	↑
↓ pH	↓	↑	↓	↑

4.2.2. Ensaios de equilíbrio entre Sr^{2+} e Na^+

Os ensaios de equilíbrio entre Sr^{2+} e Na^+ são descritos pelos ensaios 5,6,7 e 8.

O ensaio 5 foi considerado o ensaio de referência, o ensaio 6 traduz o efeito da temperatura, o ensaio 7 o efeito da concentração de Ca^{2+} e o ensaio 8 o efeito do pH. Os resultados do ensaio de referência, ensaio 5, encontram-se na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Resultados de equilíbrio obtidos no ensaio de referência, ensaio 5.

	$C_{Sr^{2+}}$ (ppm)	q_{Sr} $\left(\frac{mol}{kg R_s}\right)$	q_{Na} $\left(\frac{mol}{kg R_s}\right)$	$K_{Sr^{2+}}^{Na^+}$	$\widehat{K}_{Sr^{2+}}^{Na^+}$
RA_h	10	0,3	0,0	10	3,8
RA_s	6,7	0,1	4,7	5,2	1,9
RB_h	4,6	0,4	5,6	15	5,6
RB_s	2,0	0,2	6,1	13	4,8

A partir da Tabela anterior verificou-se que, tal como no ensaio de equilíbrio de referência com Ca^{2+} , as concentrações de Sr^{2+} nos erlenmeyers contendo resina húmida foram superiores às dos erlenmeyers contendo resina seca. O motivo deve ser a determinação do teor de humidade, como já foi referido, afeta a determinação da massa de resina seca a partir da massa de resina húmida e por isso decidiu-se apenas comparar as resinas RA e RB na forma seca.

Os resultados de equilíbrio que traduzem o efeito da temperatura nas constantes de sorção, ensaio 6, encontram-se na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Resultados de equilíbrio obtidos no ensaio 6 para o estudo do efeito da temperatura.

	$C_{Sr^{2+}}$ (ppm)	q_{Sr} $\left(\frac{mol}{kg R_s}\right)$	q_{Na} $\left(\frac{mol}{kg R_s}\right)$	$K_{Sr^{2+}}^{Na^+}$	$\widehat{K}_{Sr^{2+}}^{Na^+}$
RA_h	6,7	0,38	4,2	18	6,8
RA_s	4,8	0,14	4,7	7,3	2,9
RB_h	3,1	0,38	5,6	23	9,0
RB_s	1,3	0,16	6,0	19	7,5

Perante a diminuição da temperatura observou-se que tanto as concentrações de Sr^{2+} na salmoura como as constantes de sorção aumentaram.

Os resultados de equilíbrio que traduzem o efeito da concentração de Sr^{2+} nas constantes de sorção, ensaio 7, encontram-se na Tabela 4.10. Verificou-se que o aumento da concentração de Sr^{2+} na solução de salmoura inicial levou a que a concentração de Sr^{2+} na

salmoura no final do ensaio aumentasse em ambos os erlenmeyers. No entanto, a constante de sorção no erlenmeyer contendo a resina RA aumentou e no erlenmeyer contendo a resina RB diminuiu.

Tabela 4.10 - Resultados de equilíbrio obtidos no ensaio 7 para o estudo do efeito da concentração de Sr^{2+} .

	$C_{\text{Sr}^{2+}}$ (ppm)	q_{Sr} $\left(\frac{\text{mol}}{\text{kg } R_s}\right)$	q_{Na} $\left(\frac{\text{mol}}{\text{kg } R_s}\right)$	$K_{\frac{\text{Sr}^{2+}}{\text{Na}^+}}$	$\hat{K}_{\frac{\text{Sr}^{2+}}{\text{Na}^+}}$
RA_h	15	0,7	3,7	22	8,0
RA_s	9,4	0,3	4,4	10	3,8
RB_h	8,4	0,7	5,0	21	7,9
RB_s	5,2	0,3	5,7	11	4,0

Os resultados de equilíbrio que traduzem o efeito do pH nas constantes de sorção, ensaio 8, encontram-se na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Resultados de equilíbrio obtidos no ensaio 8 para o estudo do efeito do pH.

	$C_{\text{Sr}^{2+}}$ (ppm)	q_{Sr} $\left(\frac{\text{mol}}{\text{kg } R_s}\right)$	q_{Na} $\left(\frac{\text{mol}}{\text{kg } R_s}\right)$	$K_{\frac{\text{Sr}^{2+}}{\text{Na}^+}}$	$\hat{K}_{\frac{\text{Sr}^{2+}}{\text{Na}^+}}$
RA_h	7,4	0,4	4,3	18	6,3
RA_s	10	0,1	4,3	11	4,0
RB_h	2,9	0,4	5,5	26	9,6
RB_s	4,1	0,2	6,0	6,0	2,1

Comparando o comportamento das resinas no que diz respeito à diminuição do pH, verificou-se que a diminuição do pH fez com que as concentrações de Sr^{2+} aumentassem na solução de salmoura quando se atingiu o equilíbrio nos dois erlenmeyers. Quanto às constantes de sorção, verificou-se que a constante de sorção no erlenmeyer contendo a resina RA aumentou para cerca do dobro, contudo, no erlenmeyer contendo a resina RB diminuiu para cerca de metade.

Na Tabela 4.12 apresentam-se as tendências dos resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio entre Sr^{2+} e Na^+ . Tal como nos ensaios entre Ca^{2+} e Na^+ não foi possível tirar conclusões acerca dos efeitos dos parâmetros nas constantes de sorção calculadas nestes ensaios uma vez que o comportamento das resinas não segue nenhuma tendência perante a variação dos mesmos.

Ao comparar as constantes entre si, constatou-se que, tal como nos ensaios de equilíbrio com o Ca^{2+} , as constantes de sorção determinadas assumindo a não idealidade da mistura foram superiores, neste caso cerca do triplo, em relação às constantes de sorção ideais. Isto deveu-se principalmente à interação entre o Sr^{2+} e o Cl^- que faz com que o coeficiente de atividade do Sr^{2+} diminua e, por conseguinte, a constante de sorção aumente.

Tabela 4.12 - Tendências dos resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio entre Sr^{2+} e Na^+ .

	RA		RB	
	$C_{\text{Sr}^{2+}}$	$\hat{K}_{\frac{\text{Sr}^{2+}}{\text{Na}^+}}$	$C_{\text{Sr}^{2+}}$	$\hat{K}_{\frac{\text{Sr}^{2+}}{\text{Na}^+}}$
↓ Temperatura	↓	↑	↓	↑
↑ Concentração de Sr^{2+}	↑	↑	↑	↓
↓ pH	↑	↑	↑	↓

4.2.3. Ensaios de equilíbrio entre Ca^{2+} e Na^+ e entre Sr^{2+} e Na^+

Os ensaios de equilíbrio entre Ca^{2+} e Na^+ e entre Sr^{2+} e Na^+ correspondem aos ensaios 9 e 10, sendo que o ensaio 9 se refere ao ensaio de referência e o ensaio 10 traduz o efeito da temperatura.

Os resultados de equilíbrio obtidos no ensaio de referência, ensaio 9, apresentam-se na Tabela 4.13 e a partir desta Tabela decidiu-se apenas comparar as resinas RA e RB na forma seca pelo mesmo motivo que nos ensaios anteriores.

Tabela 4.13 - Resultados de equilíbrio obtidos no ensaio de referência, ensaio 9.

	$C_{Ca^{2+}}$ (ppm)	$C_{Sr^{2+}}$ (ppm)	q_{Ca} $\left(\frac{mol}{kg R_s}\right)$	q_{Sr} $\left(\frac{mol}{kg R_s}\right)$	q_{Na} $\left(\frac{mol}{kg R_s}\right)$	$\hat{K}_{\frac{Ca^{2+}}{Na^{+}}}$	$\hat{\bar{K}}_{\frac{Ca^{2+}}{Na^{+}}}$	$\hat{K}_{\frac{Sr^{2+}}{Na^{+}}}$	$\hat{\bar{K}}_{\frac{Sr^{2+}}{Na^{+}}}$
RA_h	7,5	14	1,8	0,2	1,0	564	284	104	38
RA_s	2,0	6,7	0,8	0,1	3,2	84	42	12	4,5
RB_h	8,8	12	1,5	0,2	2,8	46	23	14	5,3
RB_s	3,0	4,8	0,7	0,1	4,7	22	11	7,4	2,7

Os resultados de equilíbrio que traduzem o efeito da temperatura nas constantes de sorção, ensaio 8, encontram-se na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Resultados de equilíbrio obtidos no ensaio 10 para o estudo do efeito da temperatura.

	$C_{Ca^{2+}}$ (ppm)	$C_{Sr^{2+}}$ (ppm)	q_{Ca} $\left(\frac{mol}{kg R_s}\right)$	q_{Sr} $\left(\frac{mol}{kg R_s}\right)$	q_{Na} $\left(\frac{mol}{kg R_s}\right)$	$\hat{K}_{\frac{Ca^{2+}}{Na^{+}}}$	$\hat{\bar{K}}_{\frac{Ca^{2+}}{Na^{+}}}$	$\hat{K}_{\frac{Sr^{2+}}{Na^{+}}}$	$\hat{\bar{K}}_{\frac{Sr^{2+}}{Na^{+}}}$
RA_h	8,6	8,6	1,5	0,3	1,3	178	97	103	41
RA_s	1,6	4,3	0,6	0,1	3,5	76	30	13	5,2
RB_h	7,2	6,9	1,4	0,3	2,8	48	26	31	12
RB_s	3,1	3,6	0,1	0,1	4,9	35	19	8,6	3,4

Perante a diminuição da temperatura observou-se que no erlenmeyer contendo a resina RA as concentrações de Ca^{2+} e Sr^{2+} na solução de salmoura final diminuíram em relação ao ensaio de referência. Já no erlenmeyer contendo a resina RB, a concentração final de Ca^{2+} na solução de salmoura aumentou e a de Sr^{2+} diminuiu. No erlenmeyer contendo a resina RA a constante de sorção entre Ca^{2+} e Na^{+} diminuiu mas entre Sr^{2+} e Na^{+} aumentou. Quanto ao erlenmeyer contendo a resina RB ambas as constantes de sorção aumentaram.

Nestes ensaios também se verificou que as constantes de sorção determinadas assumindo a não idealidade da mistura foram superiores face as constantes de sorção ideais. Nestas soluções, tanto Ca^{2+} como o Sr^{2+} , interagem fortemente com o Cl^- e em detrimento disso, os coeficientes de atividade do Ca^{2+} e do Sr^{2+} são reduzidos, aumentando as constantes de sorção associadas.

Na Tabela 4.15 apresenta-se o resumo das tendências dos resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio com Ca^{2+} e Sr^{2+} . Com estes resultados não foi possível tirar conclusões acerca do efeito da temperatura nas constantes de sorção, visto que as resinas se comportam de maneira diferente perante a diminuição da temperatura.

Tabela 4.15 - Resumo dos resultados do ensaio de equilíbrio entre Ca^{2+} e Na^+ e entre Sr^{2+} e Na^+ .

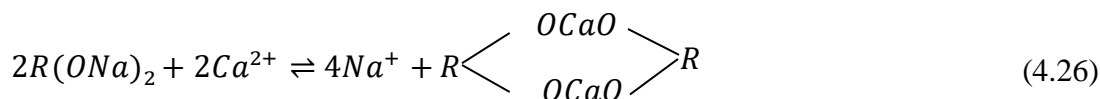
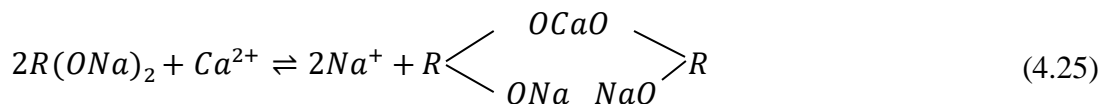
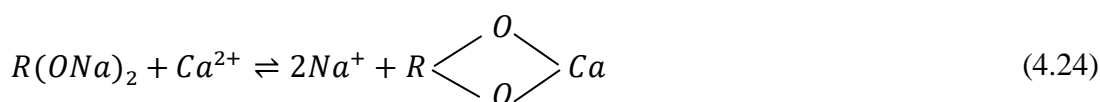
	RA				RB			
	$C_{\text{Ca}^{2+}}$	$\frac{K_{\text{Ca}^{2+}}}{\text{Na}^+}$	$C_{\text{Sr}^{2+}}$	$\frac{K_{\text{Sr}^{2+}}}{\text{Na}^+}$	$C_{\text{Ca}^{2+}}$	$\frac{K_{\text{Ca}^{2+}}}{\text{Na}^+}$	$C_{\text{Sr}^{2+}}$	$\frac{K_{\text{Sr}^{2+}}}{\text{Na}^+}$
↓ Temperatura	↓	↓	↓	↑	↑	↑	↓	↑

4.2.4. Conclusões

Pela realização dos ensaios de equilíbrio estudou-se o efeito da temperatura, da concentração de Ca^{2+} , da concentração de Sr^{2+} e do pH da solução de salmoura nas constantes de sorção determinadas assumindo a não idealidade da mistura na salmoura.

Os resultados dos ensaios não foram satisfatórios e uma possibilidade para isto ter acontecido deveu-se ao facto de que durante os ensaios de equilíbrio os sítios ativos das resinas podem não ter estado disponíveis sempre da mesma maneira.

A sorção do Ca^{2+} e do Sr^{2+} pode-se estabelecer com os sítios ativos da resina de diferentes formas, dando origem a diferentes equilíbrios. A título de exemplo sugerem-se três possibilidades apresentadas nas Equações (4.24) (4.25) e (4.26) para o caso de uma resina aminofosfónica e para o Ca^{2+} . O conjunto molécula de estireno e grupo funcional designa-se por R.



Assim, o Ca^{2+} e o Sr^{2+} poder-se-ão ter ligado a um grupo funcional de uma molécula de estireno, Equação (4.24), ou ainda, poder-se-ão ter ligado aos centros ativos de duas moléculas diferentes, Equações (4.25) e (4.26), permanecendo ou não, Na^+ sorvido em cada um deles.

Estas possibilidades de sorção do Ca^{2+} e do Sr^{2+} podem ocorrer umas mais do que outras, conforme as condições de operação, ou podem não ocorrer por motivos estereoquímicos, por exemplo. As constantes de sorção serão diferentes e a não idealidade no interior da resina também, mas os elementos disponíveis não permitem validar a veracidade do Ca^{2+} e do Sr^{2+} poderem estar sorvidos em diferentes formas, embora isto pareça plausível. No âmbito de outro estudo futuro isto poderá ser avaliado.

Outro aspeto que poderá ter afetado os resultados relaciona-se com o teor de humidade. A resina seca utilizada foi obtida por secagem da resina húmida na estufa durante cerca de duas horas à temperatura máxima de operação de cada resina (Tabela 2.1). A resina pode não ter ficado totalmente seca ou a temperatura pode ter danificado a matriz das resinas devido a mau funcionamento do aparelho, prejudicando os ensaios de equilíbrio.

Numa repetição dos ensaios, será vantajoso secar a resina a uma temperatura inferior à temperatura máxima, em vácuo, e por um período de tempo maior.

Por fim, as constantes de sorção ideais e não ideais foram diferentes e as constantes de sorção não ideais apresentaram valores superiores em relação às ideais, levando a concluir que no processo de permuta iónica a não idealidade da salmoura deve ser considerada.

5. Experiências em contínuo

Neste capítulo estudou-se o processo de sorção do Ca^{2+} através da realização de experiências em contínuo numa coluna de leito fixo, denominadas por ensaios de permuta iônica.

5.1. Sorção em coluna de leito fixo

Num processo de sorção em coluna de leito fixo, pela monitorização da concentração do soluto no efluente à saída da coluna ao longo do tempo, C_i , é possível construir a curva de rutura, que depende da geometria do sorvedor, neste caso da resina, das condições de operação, dos dados cinéticos e do equilíbrio de sorção [19].

A curva de rutura permite determinar, para uma dada concentração de entrada de soluto, $C_{i,f}$, alguns parâmetros tais como [20, 21]:

- o tempo de saída, t_s , que corresponde ao primeiro instante em que é detetada a concentração de soluto à saída;

- o tempo estequiométrico, t_{st} , que corresponde ao instante que a concentração de entrada de soluto demora a percorrer o leito e começa a sair na ausência de limitações à transferência de massa e/ou dispersão axial;

- o tempo de rutura, t_r , que corresponde ao instante em que é detetada uma concentração mínima de soluto à saída da coluna no caso real e que se inicia a saturação do sorvedor. Neste trabalho definiu-se ser o instante em que $C_i/C_{i,f} = 0,05$;

- o tempo de saturação, t_e , que corresponde ao instante em a concentração de entrada é igual à concentração de saída, e consequentemente o sistema está em equilíbrio;

- a capacidade útil de sorção da coluna, $q_{u,c}$, que corresponde à capacidade de sorção da coluna até ao momento que se atinge o tempo de rutura;

- a largura da zona de transferência de massa, ZTM , que corresponde à zona no interior da coluna onde ocorre sorção entre o soluto contido no fluido e o sorvedor. No decorrer do processo, a zona de transferência de massa desloca-se ao longo da coluna e é observada na curva de rutura pela extensão da curva entre o tempo de rutura e o tempo de saturação. Quanto menor essa extensão, menores limitações à transferência de massa e mais favorável o processo de sorção.

No **Anexo C** apresentam-se as equações necessárias para determinar o tempo estequiométrico, a capacidade útil de sorção da coluna e a largura da zona de transferência de massa a partir da curva de rutura.

A curva de rutura de um soluto no caso real, o deslocamento da zona de transferência de massa no interior da coluna e o instante em que a concentração de entrada de soluto começaria a sair da coluna no caso ideal, t_{st} , apresentam-se na Figura 5.1.

Pela análise da Figura observa-se que no instante t_1 a sorção ocorre logo à entrada da coluna e o efluente à saída encontra-se livre de soluto. No instante t_2 , metade do leito está saturado e a *ZTM* desloca-se para meio da coluna, porém, a concentração no efluente ainda é próxima de zero. No instante t_r , a *ZTM* atinge a parte final do leito e a concentração à saída da coluna começa a aumentar rapidamente até ao instante t_e , em que *ZTM* atinge o fim da coluna e a concentração de soluto se aproxima do valor de entrada [20, 22].

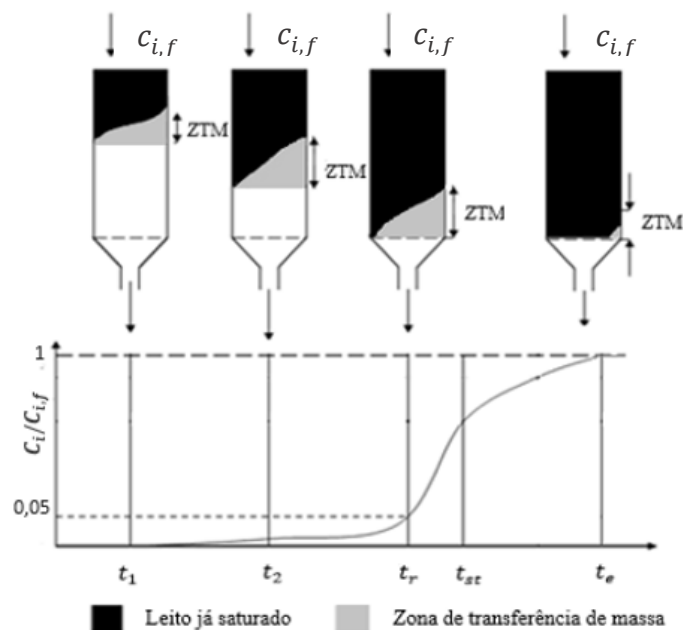


Figura 5.1 - Curva de rutura, adaptado de [22].

5.2. Ensaios de permuta iônica

Com o objetivo de estudar o processo de sorção do Ca^{2+} existente na salmoura com as resinas RA e RB em diferentes condições de operação, foram realizados ensaios de permuta iônica na instalação laboratorial apresentada na Figura 5.2.



Figura 5.2-Instalação laboratorial utilizada nas experiências em coluna.

O sistema experimental será descrito de acordo com o circuito da salmoura.

A salmoura é colocada no copo 1 e, com a ajuda da bomba peristáltica, representada por 2, é bombeada através do permutador de calor de duplo tubo, representado por 3, para ser aquecida com água até uma temperatura próxima da temperatura de operação da coluna.

À saída do permutador de calor, a salmoura passa pela válvula direcional, representada por 5, responsável por definir o sentido da alimentação à coluna, descendente ou ascendente, e em seguida é alimentada à coluna, representada por 6, que possui altura de resina de 19 cm. Depois de percorrer toda a coluna, a solução passa por uma válvula de corte, representada por 7, responsável por evitar perdas de fluido quando a instalação está parada, e dirige-se para o recipiente de efluente, representado por 8.

A água provém do banho termostático, representado por 4, e entra no permutador de calor pela tubagem A e sai na tubagem B que entra na coluna pela base, aquecendo-a até à temperatura desejada, regressando novamente ao banho termostático pela tubagem C. O dimensionamento deste permutador de calor encontra-se no **Anexo D**.

Nestes ensaios variou-se a temperatura, a concentração de Ca^{2+} , o caudal e o pH da solução de salmoura alimentada à coluna. Na Tabela 5.1 apresentam-se os parâmetros em estudo e as respectivas condições operatórias em cada ensaio, sendo que o primeiro foi considerado o de referência, realizado a 70 °C com 0,6 g/L de Ca^{2+} , caudal de 18,5 mL/min e pH 10.

No decorrer dos ensaios recolheram-se amostras à saída da coluna e determinou-se a concentração de Ca^{2+} por titulação, o que possibilitou a construção das curvas de ruptura.

Tabela 5.1 - Parâmetros em estudo e respectivas condições operatórias utilizadas nos ensaios de permuta iónica.

Ensaio	Parâmetro em estudo	Temperatura (°C)	Concentração de Ca^{2+} (g/L)	Caudal (mL/min)	pH
1	-	70	0,6	18,5	10
2	Temperatura	50	0,6	18,5	10
3	Concentração de Ca^{2+}	70	1,5	18,5	10
4	Caudal	70	1,5	36	10
5	pH	70	0,6	36	7
6	Temperatura*	30	0,6	18,5	10

*Esta temperatura foi apenas analisada com a resina RB.

Os valores da concentração à saída da coluna nunca chegaram a ser iguais aos valores de entrada como seria espectável e, por isso, definiu-se que cada ensaio duraria até que se retirassem três amostras consecutivas que tivessem a mesma razão $C_{\text{Ca}^{2+}}/C_{\text{Ca}^{2+},f}$ e que o tempo de saturação corresponderia ao instante em que fosse retirada a primeira amostra.

5.2.1. Regeneração da coluna

Após a realização de cada ensaio de permuta iónica, procedeu-se à regeneração da coluna laboratorial. Utilizou-se o mesmo procedimento de regeneração das colunas de permuta iónica da CUF-QI, à exceção da duração do passo 2, que decorreu em 5 minutos.

De acordo com o fabricante das resinas é também necessário realizar um determinado número de sucessivas regenerações/saturações das resinas antes de se iniciarem as

experiências de modo a eliminar as impurezas nelas contidas e promover o contacto com o meio em que posteriormente decorrerão as experiências. Com base nestas informações realizaram-se 4 ciclos de sucessivas regenerações/saturações da coluna antes de começarem os ensaios de permuta iónica com cada resina.

No **Anexo E** apresentam-se fotografias de todos os passos da regeneração da coluna de permuta iónica laboratorial quando se utilizou a resina RA.

5.2.2. Efeito da temperatura

As curvas de rutura que traduzem o efeito da temperatura no processo de sorção do Ca^{2+} quando se utilizou a resina RA encontram-se representadas na Figura 5.3.

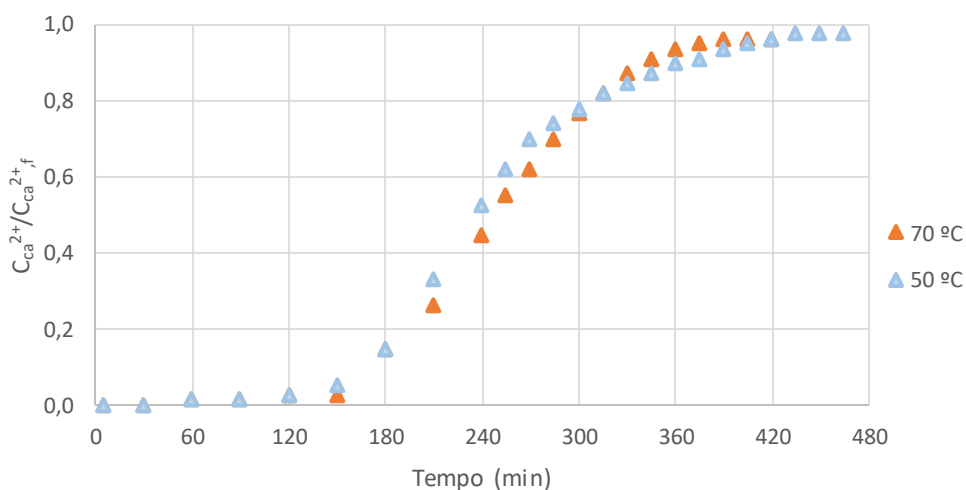


Figura 5.3 - Curvas de rutura do Ca^{2+} para o estudo do efeito da temperatura quando se utilizou a resina RA.

Observou-se que em ambos os ensaios o Ca^{2+} é detetado à saída da coluna ao fim de 60 min, com uma razão entre as concentrações próxima de zero.

No ensaio realizado a 50°C o tempo de rutura foi atingido aos 150 min e no ensaio realizado a 70 °C foi determinado através da interpolação dos dados experimentais próximos da razão de concentrações associada ao tempo de rutura. Assim, através de um polinómio de 2º grau determinou-se que o tempo de rutura foi atingido aos 158 min.

Até aos 315 min, a evolução da concentração de Ca^{2+} à saída da coluna no ensaio a 50 °C foi mais rápida do que no ensaio a 70°C, contudo, este comportamento inverteu-se a partir desse instante. A evolução a 70 °C começou a ser mais rápida do que a 50 °C a coluna

atingiu a saturação aos 390 min e no ensaio a 50 °C, a saturação só foi atingida 45 minutos mais tarde, aos 435 min.

As curvas de ruptura que traduzem o efeito da temperatura no processo de sorção do Ca^{2+} quando se utilizou a resina RB encontram-se representadas na Figura 5.4.

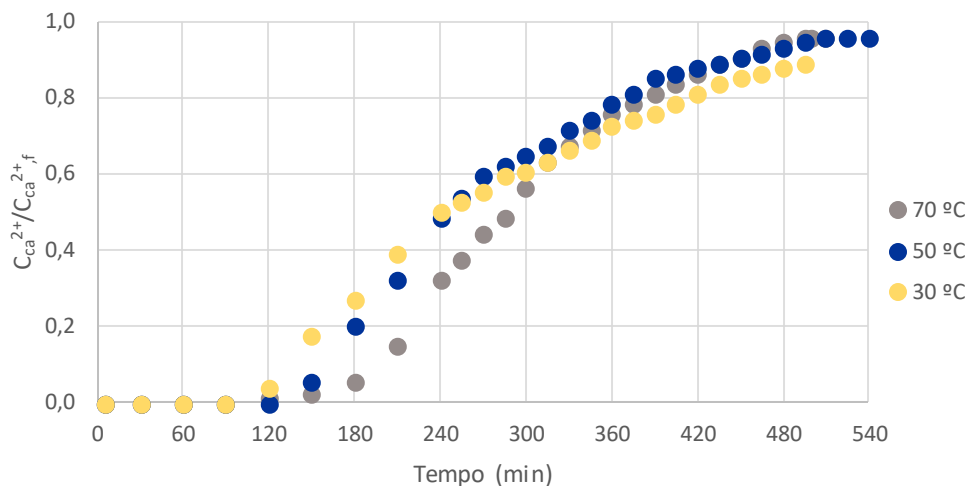


Figura 5.4 - Curvas de ruptura do Ca^{2+} para o estudo do efeito da temperatura quando se utilizou a resina RB.

Nos ensaios realizados a 30 °C e 70 °C constatou-se que o Ca^{2+} é detetado à saída da coluna aos 120 min. No ensaio realizado a 50 °C isto só aconteceu aos 150 min, ou seja, 30 minutos mais tarde em relação aos outros ensaios.

No que diz respeito ao tempo de ruptura, este foi atingido aos 122 min no ensaio realizado a 30° C obtido por interpolação dos dados experimentais próximos da razão entre concentrações a este associadas. No ensaio realizado a 70 °C só foi atingido aos 180 min e no ensaio a 50°C, o instante em que foi detetado o Ca^{2+} à saída da coluna também correspondeu ao tempo de ruptura, visto que a concentração à saída representava 5% do valor de entrada.

Depois de se ter atingido o tempo de ruptura, as concentrações evoluíram mais rapidamente nos ensaios com temperaturas inferiores. Porém, a partir dos 300 minutos, a concentração de Ca^{2+} no ensaio realizado a 30 °C começou a progredir mais lentamente até aos 495 min, instante em que foi retirada a última amostra com uma concentração de 89% do valor de entrada.

A partir dos 420 min a concentração de Ca^{2+} à saída da coluna evoluiu de forma muito semelhante nos ensaios realizados a 50 °C e 70 °C até que se deu a saturação aos 495

min no ensaio realizado a 70 °C. No ensaio realizado a 50°C a saturação foi atingida apenas passados 15 minutos, aos 510 min.

O ensaio realizado a 30°C teve como objetivo avaliar a evolução das concentrações num ensaio com a resina RB a uma temperatura inferior a 70°C até ao instante em que se atingiu a saturação neste último ensaio, uma vez que a 50°C e 70°C a evolução das concentrações à saída da coluna tinha sido semelhante. Com isto verificou-se que com a diminuição da temperatura, a evolução das concentrações à saída da coluna foi mais lenta.

Na Tabela 5.2 apresenta-se um resumo dos parâmetros determinados a partir das curvas de rutura nos ensaios realizados a 50°C e 70°C com as resinas RA e RB.

Tabela 5.2 - Parâmetros das curvas de rutura obtidos nos ensaios realizados a 50 °C e 70 °C.

Temperatura (°C)	Resina	t_s (min)	t_r (min)	t_e (min)	t_{st} (min)	ZTM (cm)	$q_{u,c}$ (mol/kg R_s)
50	RA	60	150	435	244	12,8	0,040
	RB	150	150	510	270	13,6	0,041
70	RA	60	158	390	248	11,4	0,046
	RB	120	180	495	294	12,4	0,052

Pela análise da Tabela 5.2 verificou-se que o tempo estequiométrico possui um desfaseamento de no mínimo, três horas em relação ao tempo em que se detetou o Ca^{2+} à saída da coluna na realidade, o que evidencia a existência de limitações à transferência de massa entre a salmoura e a resina.

Os tempos de rutura nos ensaios realizados a 50°C foram obtidos no mesmo instante com duas resinas e nos ensaios realizados a 70 °C o tempo de rutura obtido com a resina RB foi superior face ao obtido com a resina RA.

A ZTM apresentou valores elevados em todos os ensaios o que confirma a existência de limitações à transferência de massa no processo de sorção do Ca^{2+} , no entanto, nos ensaios realizados com a resina RB estas foram mais significativas. Além disso, nos ensaios realizados com esta resina a quantidade de Ca^{2+} sorvida na coluna até se atingir o tempo de rutura foi mais elevada.

5.2.3. Efeito da concentração de Ca^{2+}

As curvas de rutura que traduzem o efeito da concentração de Ca^{2+} da salmoura no processo de sorção do Ca^{2+} quando se utilizou a resina RA encontram-se na Figura 5.5.

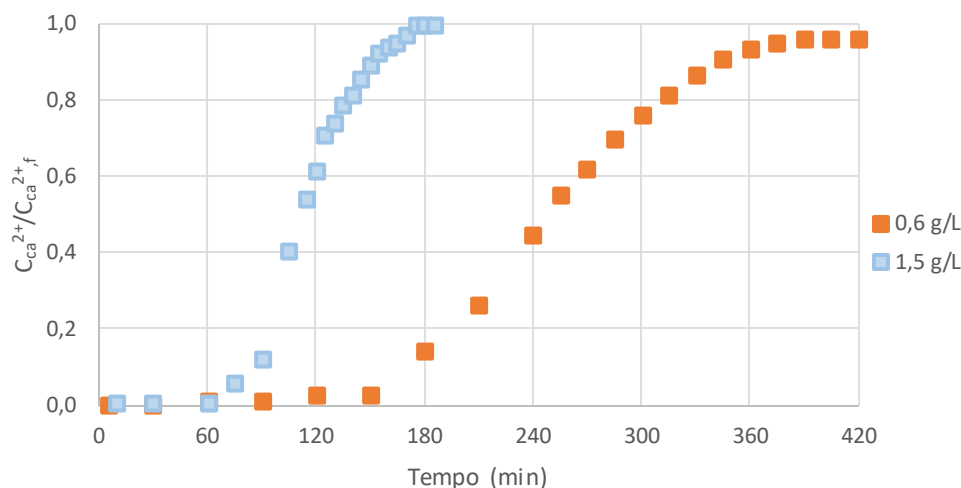


Figura 5.5 - Curvas de rutura do Ca^{2+} para o estudo do efeito da concentração quando se utilizou a resina RA.

Pela análise desta Figura verificou-se que para a concentração de 1,5 g/L de Ca^{2+} na solução de salmoura alimentada, 2,5 vezes superior em relação ao ensaio com 0,6 g/L de Ca^{2+} , foi detetado Ca^{2+} na corrente de saída aos 10 min de ensaio, enquanto que com 0,6 g/L este apenas foi detetado aos 60 min.

Por sua vez, o tempo de rutura do ensaio realizado com 1,5 g/L de Ca^{2+} e o tempo de operação da coluna até se atingir a saturação diminuíram mais de metade em comparação aos obtidos no ensaio realizado com 0,6 g/L de Ca^{2+} .

Desta forma, no ensaio realizado com 1,5 g/L de Ca^{2+} o tempo de rutura foi obtido aos 75 min e o tempo de saturação aos 175 min, ao passo que, no ensaio realizado com 0,6 g/L de Ca^{2+} só foram atingidos aos 158 min e aos 390 min, respetivamente.

As curvas de rutura que traduzem o efeito da concentração de Ca^{2+} da solução de salmoura no processo de sorção do Ca^{2+} quando se utilizou a resina RB encontram-se na Figura 5.6.

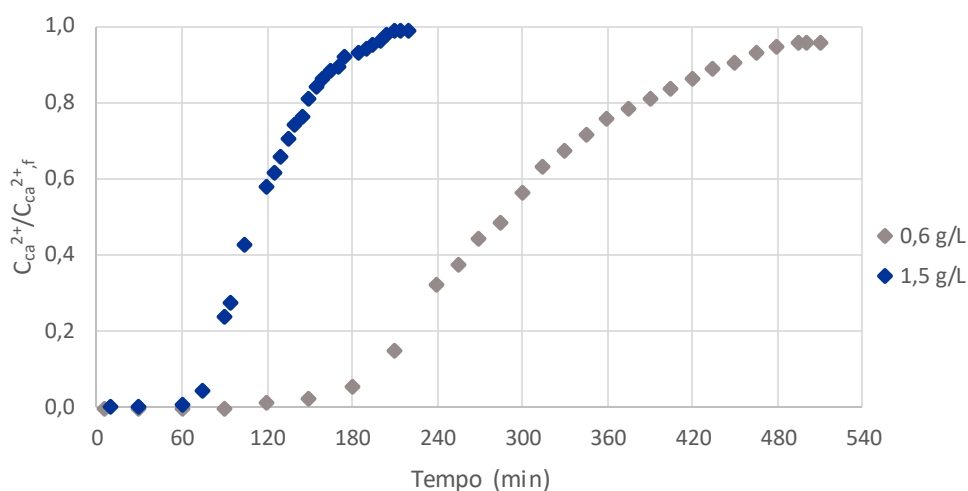


Figura 5.6 - Curvas de ruptura do Ca^{2+} para o estudo do efeito da concentração quando se utilizou a resina RB.

Através da [Figura 5.6](#) observou-se que com o aumento da concentração de Ca^{2+} na alimentação à coluna para 1,5 g/L, o Ca^{2+} foi detetado primeiro à saída da coluna e tanto o tempo de ruptura como o tempo de saturação foram atingidos mais cedo.

No ensaio realizado com a concentração de Ca^{2+} 1,5 g/L, aos 10 min já existia Ca^{2+} à saída da coluna, aos 75 min atingiu-se o tempo de ruptura e aos 210 min a coluna saturou. Contudo, no ensaio realizado com 0,6 g/L de Ca^{2+} , este só foi detetado à saída da coluna aos 120 min, o tempo de ruptura foi atingido aos 180 min e a coluna saturou aos 495 min.

Os resultados obtidos nos ensaios em que se variou a concentração de Ca^{2+} na alimentação evidenciaram que com o aumento de concentração o tempo de ruptura e o tempo de saturação diminuíram. Isto deveu-se ao facto de que, com o aumento da concentração de Ca^{2+} os centros ativos das resinas ficaram preenchidos mais rapidamente e a zona de transferência de massa deslocou-se mais rapidamente ao longo da coluna.

Na [Tabela 5.3](#) apresenta-se um resumo dos parâmetros determinados a partir das curvas de ruptura nos ensaios realizados com 0,6 e 1,5 g/L de Ca^{2+} para as resinas RA e RB. Através do tempo estequiométrico obtido, verificou-se que se o processo de sorção tivesse decorrido em todo o comprimento do leito da coluna só deveria ter sido detetado Ca^{2+} à saída pelo menos uma hora e meia mais tarde em relação ao sucedido.

Nos ensaios realizados com uma concentração de alimentação de 0,6 g/L de Ca^{2+} concluiu-se que quando se utilizou a resina RB o tempo de ruptura foi atingido mais tarde e *ZTM* mais significativa.

Já nos ensaios realizados com uma concentração de alimentação de 1,5 g/L de Ca^{2+} os tempos de rutura foram atingidos ao mesmo tempo com ambas as resinas, porém, a quantidade de Ca^{2+} sorvida na coluna até esse instante e *ZTM* foram iguais com ambas as resinas

Estes resultados evidenciam que a resina RB é mais eficiente no processo de sorção do Ca^{2+} com concentrações elevadas, na medida em que a quantidade sorvida de Ca^{2+} é superior quando comparada com a quantidade sorvida pela resina RA, até ao mesmo instante.

Tabela 5.3 - Parâmetros das curvas de rutura obtidos nos ensaios realizados com 0,6 e 1,5 g/L de Ca^{2+} .

Conc. de Ca^{2+} (g/L)	Resina	t_s (min)	t_r (min)	t_e (min)	t_{st} (min)	<i>ZTM</i> (cm)	$q_{u,c}$ (mol/kg R_s)
0,6	RA	60	158	390	248	11,4	0,046
	RB	120	180	495	294	12,4	0,053
1,5	RA	10	75	175	108	12,0	0,013
	RB	10	75	210	108	12,0	0,014

5.2.4. Efeito do caudal

As curvas de rutura que traduzem o efeito do caudal de salmoura no processo de sorção do Ca^{2+} quando se utilizou a resina RA encontram-se na [Figura 5.7](#).

A partir desta Figura observou-se que quando se utilizou o caudal de alimentação de salmoura de 36 mL/min, aos 10 min foi detetado Ca^{2+} à saída da coluna, ao passo que, no ensaio em que se utilizou o caudal de 18,5 mL/min o Ca^{2+} só foi detetado aos 60 min.

Por sua vez, o tempo de rutura e o tempo de operação da coluna até que esta atingisse a saturação também foram atingidos mais cedo quando se utilizou o caudal de 36 mL/min.

Desta forma, o tempo de rutura deu-se aos 65 min e o tempo de saturação aos 295 min com caudal de 36mL/min e apenas aos 158 min e aos 390 min com o caudal de 18,5 mL/min.

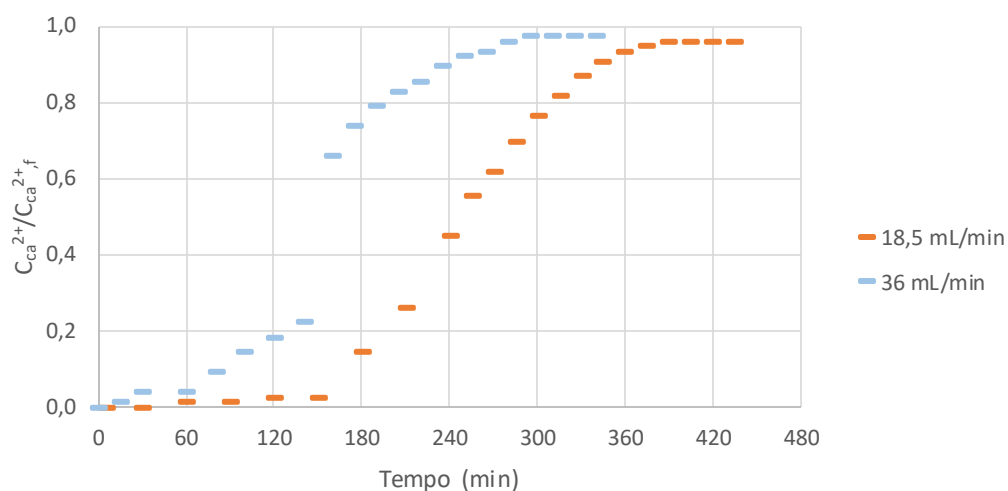


Figura 5.7 - Curvas de ruptura do Ca^{2+} para o estudo do efeito do caudal quando se utilizou a resina RA.

As curvas de ruptura que traduzem o efeito do caudal de salmoura no processo de sorção do Ca^{2+} quando se utilizou a resina RB encontram-se na [Figura 5.8](#).

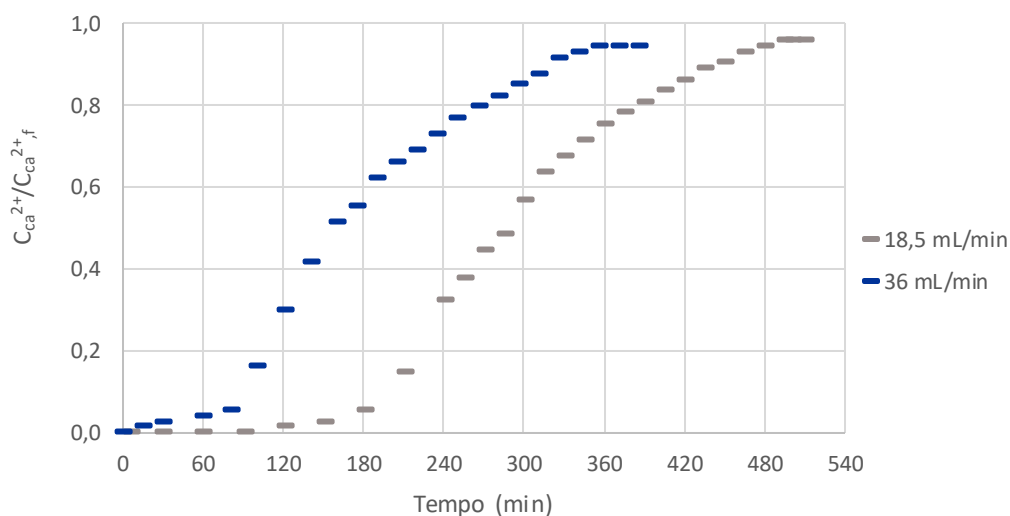


Figura 5.8 - Curvas de ruptura do Ca^{2+} para o estudo do efeito do caudal quando se utilizou a resina RB.

De acordo com a Figura anterior verificou-se que no ensaio realizado com caudal de alimentação de salmoura de 36 mL/min, aos 15 min já se tinha detetado Ca^{2+} à saída da coluna e o tempo de ruptura foi atingido aos 80 min. Quanto ao ensaio realizado com caudal de 18,5 mL/min, o Ca^{2+} foi detetado à saída aos 120 min e o tempo de ruptura atingido aos 180 min.

Verificou-se também que, quando se aumentou o caudal de alimentação de salmoura para 36 mL/min a saturação da coluna foi atingida pelo menos duas horas mais cedo do que

quando se realizou o ensaio com um caudal de 18,5 mL/min. Assim, a saturação deu-se aos 355 min com o caudal de 36 mL/min e aos 495 min com o caudal de 18,5 mL/min.

Os resultados obtidos para ambas as resinas nestes ensaios estão de acordo com o espectável, uma vez que com o aumento do caudal de salmoura alimentado à coluna, a velocidade de passagem da solução por área de coluna também aumentou, e por conseguinte, a zona de transferência deslocou-se mais rapidamente ao longo da coluna.

Um resumo dos parâmetros determinados a partir das curvas de rutura nos ensaios realizados com o caudal de salmoura de 18,5 mL/min e de 36 mL/min para as resinas RA e RB apresentam-se na Tabela 5.4. Observou-se que se o processo de sorção tivesse ocorrido nas condições ideais, o Ca^{2+} só deveria ter sido detetado à saída da coluna pelo menos duas horas depois dos instantes em que foi detetado realmente.

Nos ensaios realizados com o caudal de 18,5 mL/min observou-se que quando se utilizou a resina RB, o tempo de rutura, a quantidade de Ca^{2+} sorvida até que se atingiu o tempo de rutura e a *ZTM* foram superiores face aos obtidos com a resina RA.

Relativamente aos ensaios realizados com o caudal de 36 mL/min verificou-se que o tempo de rutura e a quantidade de Ca^{2+} sorvida até esse instante foram superiores quando se utilizou a resina RB e que a extensão correspondente à *ZTM* foi semelhante nos ensaios realizados com ambas as resinas.

Tabela 5.4 - Parâmetros das curvas de rutura obtidos nos ensaios realizados com o caudal de 18,5 e de 36 mL/min.

Caudal (mL/min)	Resina	t_s (min)	t_r (min)	t_e (min)	t_{st} (min)	<i>ZTM</i> (cm)	$q_{u,c}$ (mol/kg R_s)
18,5	RA	60	158	390	248	11,4	0,046
	RB	120	180	495	294	12,4	0,053
36	RA	10	65	295	156	14,7	0,035
	RB	15	80	355	181	14,8	0,044

5.2.5. Efeito do pH

As curvas de ruptura que traduzem o efeito do pH da salmoura no processo de sorção do Ca^{2+} quando se utilizou a resina RA encontram-se na Figura 5.9.

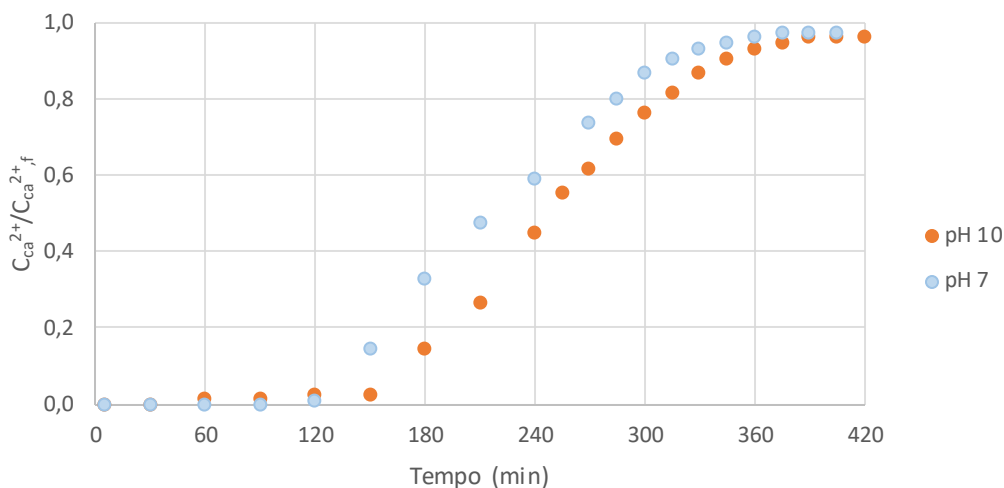


Figura 5.9 - Curvas de ruptura do Ca^{2+} para o estudo do efeito do pH quando se utilizou a resina RA.

Através desta Figura verificou-se que quando se utilizou salmoura a pH 10, aos 60 min foi detetada a saída de Ca^{2+} da coluna e quando se utilizou pH 7, o Ca^{2+} demorou o dobro do tempo até sair da coluna, aos 120 min.

No ensaio realizado a pH 7, o tempo de ruptura foi determinado através de uma interpolação dos dados experimentais próximos da razão de concentrações correspondente ao tempo de ruptura. Utilizando-se um polinómio de 2º grau e obteve-se que o tempo de ruptura foi atingido aos 130 min.

Apesar de a pH 10 ter sido detetado Ca^{2+} à saída da coluna mais cedo do que com pH 7, aconteceu o inverso com os tempos de ruptura, uma vez que o tempo de ruptura no ensaio realizado com pH 7, ocorreu logo passados 10 minutos desde que foi o Ca^{2+} foi detetado à saída da coluna e a pH 10, o tempo de ruptura foi apenas atingido aos 158 min, quase 100 minutos depois do Ca^{2+} ter sido detetado à saída da coluna.

As concentrações à saída da coluna no ensaio em que se utilizou salmoura a pH 7 evoluíram mais rapidamente do que a pH 10 e isto fez com que a coluna saturasse primeiro a pH 7. Isto aconteceu aos 375 minutos e no ensaio a pH 10 a saturação ocorreu passados apenas 15 minutos, aos 390 minutos.

As curvas de rutura que traduzem o efeito do pH da solução de salmoura alimentada à coluna no processo de sorção quando se utilizou a resina RB encontram-se na [Figura 5.10](#).

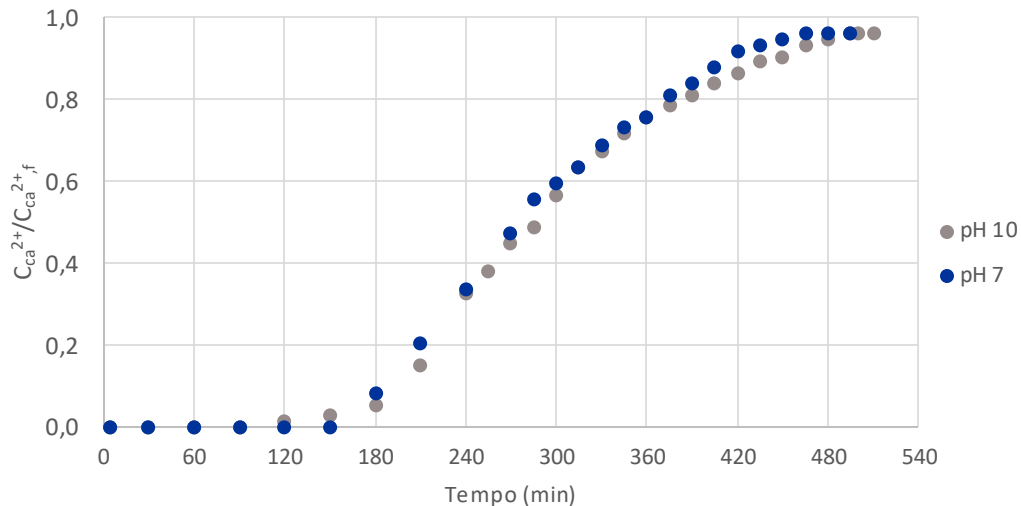


Figura 5.10 - Curvas de rutura do Ca^{2+} para o estudo do efeito do pH quando se utilizou a resina RB.

Através da [Figura 5.10](#) verificou-se que quando se utilizou salmoura com pH 10 é detetado Ca^{2+} à saída da coluna primeiro, aos 120 min, do que quando comparado com pH 7 em que o Ca^{2+} só detetado aos 180 min, correspondendo também ao tempo de rutura deste ensaio.

No ensaio realizado a pH 7 não foi possível determinar o tempo de rutura porque no momento em que foi detetado o Ca^{2+} à saída da coluna a razão entre as concentrações correspondia a 8% do valor de entrada. Por interpolação dos dados experimentais determinou-se que este instante deve ter ocorrido por volta dos 170 min.

Tal como nos ensaios realizados com a resina RA, depois ter sido detetado Ca^{2+} à saída da coluna, a evolução das concentrações foi mais rápida no ensaio a pH 7 do que a pH 10. Isto fez com que a coluna saturasse aos 465 min a pH 7, cerca de 15 minutos antes do que quando se realizou o ensaio a pH 10, que ocorreu aos 495 min.

Ainda que tenha sido detetado primeiro o Ca^{2+} à saída da coluna nos ensaios realizados a pH 10, a evolução das concentrações quando se utilizou a resina RB foi muito semelhante, tanto a pH 10 como a pH 7, o que evidencia que esta resina possui eficiência na remoção de Ca^{2+} equivalente neste intervalo de pH.

Na [Tabela 5.5](#) apresenta-se um resumo dos parâmetros determinados a partir das curvas de rutura nos ensaios realizados com pH 7 e pH 10 com as resinas RA e RB.

Tabela 5.5 - Parâmetros das curvas de rutura obtidos nos ensaios realizados com salmoura a pH 7 e pH 10.

pH	Resina	t_s (min)	t_r (min)	t_e (min)	t_{st} (min)	ZTM (cm)	$q_{u,c}$ (mol/kg R_s)
7	RA	120	130	375	220	12,5	0,046
	RB	180	170	465	286	14,7	0,053
10	RA	60	158	390	248	11,4	0,034
	RB	120	180	495	294	12,4	0,050

De acordo com os resultados da Tabela 5.5 verificou-se que se todo o comprimento da coluna tivesse sido utilizado para a sorção do Ca^{2+} este só deveria ter sido detetado à saída da coluna pelo menos uma hora mais tarde do que o ocorrido.

No que diz respeito aos ensaios realizados, tanto a pH 7 como a pH 10, verificou-se que o tempo de rutura, a ZTM e a capacidade útil de sorção da coluna foram superiores quando se utilizou a resina RB.

5.2.6. Conclusões

Os ensaios de permuta iónica tiveram como objetivo estudar o efeito da temperatura, da concentração de Ca^{2+} , do caudal e do pH da solução de salmoura no processo de sorção do Ca^{2+} utilizando duas resinas distintas, de modo a escolher aquela que permitisse maximizar o tempo entre regenerações. Por esse motivo, decidiu-se avaliar estes parâmetros em relação ao tempo de rutura do Ca^{2+} .

Perante os resultados obtidos através das curvas de rutura, concluiu-se que o aumento do tempo de rutura é provocado pelo/a:

- Aumento da temperatura;
- Diminuição da concentração de Ca^{2+} ;
- Diminuição do caudal;
- Aumento do pH.

Ao comparar o desempenho das duas resinas no processo de sorção do Ca^{2+} , verificou-se que a resina RB é mais eficiente na remoção de Ca^{2+} visto que nos ensaios

realizados com esta resina o tempo de rutura foi atingido mais tarde. Verificou-se também que o comportamento desta resina é semelhante entre a faixa de pH de 7 a 10, o que torna a sua utilização vantajosa num processo industrial.

Através da análise da *ZTM* nos ensaios de permuta iónica, observou-se que em todos os ensaios existem limitações à transferência de massa entre a salmoura e a resina. Ainda assim, nos ensaios realizados com a resina RB a *ZTM* foi superior face aos mesmos ensaios realizados com a resina RA e para isso contribuiu o facto do tamanho das partículas de resina RB serem maiores que o tamanho das partículas da resina RA (Tabela 2.2).

Apesar das limitações à transferência de massa associadas à resina RB, verificou-se que nos ensaios realizados com esta resina a quantidade de Ca^{2+} sorvida na coluna até ao tempo de rutura foi superior face à obtida quando se utilizou a resina RA, o que evidencia novamente uma boa eficiência da resina RB na remoção do Ca^{2+} .

Tendo em conta os aspetos anteriormente referidos propõe-se que com a substituição da resina existente nas colunas de permuta iónica da CUF-QI pela resina RB seria possível aumentar o tempo de operação entre regenerações, além do facto desta resina ter maior afinidade para o Sr^{2+} e ao mesmo tempo permitir uma boa remoção do Ca^{2+} .

5.3. Simulações das curvas de rutura

As simulações das curvas de rutura do ensaio de referência de permuta iónica e do processo de sorção numa coluna industrial foram realizadas recorrendo-se a um modelo matemático da coluna de leito fixo.

O modelo é constituído por quatro equações principais para cada espécie de interesse: o balanço de material ao líquido na coluna e à partícula de resina, o balanço de material aos sítios ativos da resina e ainda as equações de equilíbrio de sorção.

O balanço de material componente i , com $i = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} e Na^+ , no líquido da coluna é definido pela Equação (5.1).

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - u_0 \frac{\partial C_i}{\partial z} - \frac{N_i A_p (1 - \varepsilon_{leito})}{V_p} = \frac{\partial C_i}{\partial t} \varepsilon_{leito} \quad (5.1)$$

onde D_{ax} se refere ao coeficiente de dispersão axial em m^2/s , C_i à concentração de i na solução de salmoura em mol/m^3 , u_0 à velocidade superficial em m/s , N_i ao fluxo molar de i em $mol/m^2 s$, A_p à área superficial média da partícula de resina em m^2 , V_p ao volume médio da partícula de resina em m^3 e ε_{leito} à porosidade do leito.

O balanço de material à partícula de resina na coluna, assumindo apenas limitações à transferência de massa no filme externo, é dado pela Equação (5.2).

$$N_i A_p = \frac{\partial q_i}{\partial t} \rho_{resina,r} (1 - \varepsilon_p) V_p + \frac{\partial C_{i,r}}{\partial t} \varepsilon_p V_p \quad (5.2)$$

em que $\frac{\partial q_i}{\partial t}$ corresponde ao termo de acumulação do componente i na resina em mol/kg resina seca, $\rho_{resina,r}$ à densidade real da resina em kg de resina húmida/ m^3 de resina seca, V_p ao volume da partícula de resina em m^3 , $\frac{\partial C_{i,r}}{\partial t}$ à acumulação de i no líquido existente no interior da resina em mol/m^3 e ε_p à porosidade da resina.

O balanço de material aos sítios ativos da resina é definido pela Equação (5.3).

$$q_t = q_{Na} + 2q_{Ca} + 2q_{Sr} \quad (5.3)$$

As equações de equilíbrio de sorção do Ca^{2+} e do Sr^{2+} com o Na^+ foram obtidas pela manipulação da equação da constante de equilíbrio de sorção ideal, definida no capítulo 4.1, originando a Equação (5.4) para o Ca^{2+} , sendo a do Sr^{2+} equivalente.

$$q_{Ca} = \frac{K_{Ca^{2+}} q_{Na}^2 C_{Ca^{2+}}}{C_{Na^+}^2} \quad (5.4)$$

As condições iniciais e fronteira utilizadas no modelo matemático são dadas por:

$$t = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} C_i = 0 \text{ e } q_i = 0 \text{ para } i \neq Na^+ \\ C_{Na^+} = C_{Na^+,0} \text{ e } q_{Na} = q_t \end{array} \right. \quad (5.5)$$

$$(5.6)$$

$$z = 0 \quad u_0 C_i - D_{ax} \frac{\partial C_i}{\partial z} = u_0 C_{i,f} \quad (5.7)$$

$$z = L \quad \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 \quad (5.8)$$

onde $C_{i,0}$ corresponde à concentração de i na coluna.

Os pressupostos assumidos pelo modelo apresentam-se no **Anexo F.1** e os valores dos parâmetros introduzidos para a realização das simulações apresentam-se no **Anexo F.2**.

5.3.1. Curvas de rutura do ensaio de referência de permuta iônica

O ensaio de referência de permuta iônica foi realizado a 70 °C utilizando-se salmoura com 0,6 g/L de Ca^{2+} , pH 10 e com caudal de 18,5 mL/min

Através do modelo da coluna de leito fixo obteve-se as curvas de rutura correspondentes a este ensaio e em seguida fez-se um ajuste dos parâmetros utilizados.

Nas Figuras 5.11 e 5.12 apresentam-se as curvas de rutura experimentais e as obtidas através das simulações com e sem ajuste de parâmetros, quando se utilizou as resinas RA e RB.

Nas simulações sem ajuste foram utilizadas as constantes de sorção obtidas com a realização dos ensaios em batch e com os parâmetros de dispersão e de transferência de massa calculados a partir de correlações. Nas simulações com ajuste, como o nome indica, as constantes de sorção e os parâmetros de dispersão e de transferência de massa foram ajustados para descrever as curvas de rutura experimentais.

Pela análise destas Figuras verificou-se que os tempos estequiométricos das experiências são menores que os tempos estequiométricos das simulações (sem ajuste) e que as diferenças entre os tempos de rutura e de saturação nas curvas de rutura experimentais são maiores que nas simulações (sem ajuste). A primeira observação resulta do equilíbrio enquanto a sua observação resulta da dispersão e das resistências à transferência de massa.

As constantes de sorção utilizadas no modelo foram superiores relativamente às constantes de sorção experimentais e isto observa-se pelo intervalo de tempo em que a coluna da coluna está praticamente saturada, uma vez que aí é atingido o equilíbrio entre a salmoura e a resina. Ao comparar as curvas de rutura nesse intervalo verifica-se que a diferença existente se deve às constantes de sorção.

Assim, as curvas de ruptura com ajuste de parâmetros resultaram do aumento do coeficiente de dispersão axial e da diminuição tanto do coeficiente de transferência de massa no filme como das constantes de sorção.

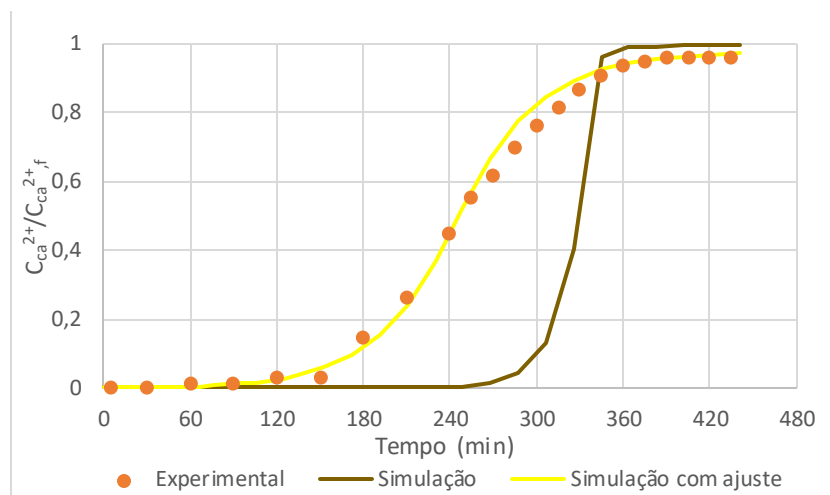


Figura 5.11 - Curvas de ruptura obtidas no ensaio de referência quando se utilizou a resina RA.

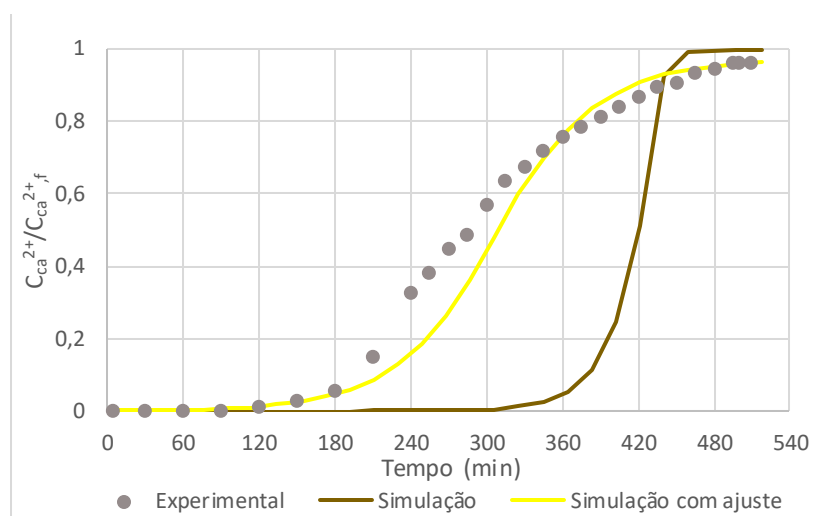


Figura 5.12 - Curvas de ruptura obtidas no ensaio de referência quando se utilizou a resina RB.

Simulou-se o processo de sorção do Sr^{2+} neste mesmo ensaio, para uma concentração de alimentação de 0,1 g/L de Sr^{2+} , e comparou-se com o processo de sorção do Ca^{2+} . As curvas de ruptura obtidas apresentam-se no **Anexo F.3**.

Observou-se que no ensaio realizado com a resina RA, o Sr^{2+} seria detetado à saída da coluna primeiro que o Ca^{2+} e, ensaio realizado com a resina RB, ambas as impurezas seriam detetados à saída da coluna praticamente no mesmo instante.

Observou-se também que em ambos os ensaios a evolução da concentração de Sr^{2+} a saída da coluna apresentaria um pico superior a 1, designado por “roll-up” provocado pelo arrastamento do Sr^{2+} existente na coluna por parte do Ca^{2+} . Este pico por sua vez seria superior no ensaio realizado com a resina RA, uma vez esta resina tem maior afinidade para o Ca^{2+} do que a resina RB o que faz com que maior quantidade de Sr^{2+} seja arrastado pela coluna.

5.3.2. Curvas de rutura da coluna industrial

Simularam-se as curvas de rutura da coluna industrial da CUF-QI de modo a fazer a previsão do processo de sorção do Ca^{2+} e do Sr^{2+} tendo em conta as condições existentes na fábrica. As curvas resultantes da alimentação à coluna de uma solução de salmoura com 10 ppm de Ca^{2+} e 0,1 ppm de Sr^{2+} encontram-se no **Anexo F.3**.

Através das curvas obtidas confirmou-se o que já se tinha verificado na simulação do ensaio de referência, uma vez que ao se utilizar a resina RA o Sr^{2+} será detetado à saída da coluna mais cedo do que o Ca^{2+} e, quando se utilizar a resina RB, o Ca^{2+} e o Sr^{2+} serão detetados à saída da coluna com um intervalo de tempo próximo. Assim, para a resina RA o Sr^{2+} será detetado à saída da coluna ao fim de um dia e o Ca^{2+} ao fim de dois. Quanto à resina RB, o Sr^{2+} será detetado ao fim de um dia e meio e o Ca^{2+} também será detetado ao fim de dois dias. O “roll-up” nestas simulações não é acentuado devido à diferença entre as concentrações entre o Ca^{2+} e o Sr^{2+} .

Os resultados destas curvas de rutura contrariam o que foi dito pelos fabricantes da resina RB, uma vez que, o Sr^{2+} continua a ser detetado mais cedo à saída da coluna com ambas as resinas, o que evidencia que, de facto, a resina RB possui maior afinidade para o Ca^{2+} do que para o Sr^{2+} , só que permite que ambos estes iões sejam detetados mais tarde à saída da coluna quando comparada com a resina RA.

Sabendo-se que o Sr^{2+} é a impureza da salmoura que define ao fim de quanto tempo de operação a coluna existente na CUF-QI deve ir para regeneração, verificou-se que quando se utilizar a resina RB a concentração máxima admissível do Sr^{2+} à eletrólise será atingida pelo menos um dia mais tarde em relação ao que acontece com a resina RA.

6. Conclusões

A presente dissertação de mestrado teve como objetivo estudar o processo de sorção do Ca^{2+} e do Sr^{2+} utilizando duas resinas quelantes de permuta iônica: uma aminofosfônica, RA, e outra iminodiacética, RB.

Foi proposta a realização de experiências em descontínuo para determinar as constantes de equilíbrio de sorção entre Ca^{2+} e Na^+ e entre Sr^{2+} e Na^+ , e a realização de experiências em contínuo para estudar o processo de sorção do Ca^{2+} .

Através das experiências em descontínuo determinaram-se as constantes de equilíbrio de sorção considerando a não idealidade da mistura na salmoura e para isso foram apresentados dois modelos termodinâmicos capazes de descrever a não idealidade de uma mistura de eletrólitos na fase líquida, UNIQUAC-Estendido e de Bromley.

Comparou-se os modelos termodinâmicos entre si de modo a selecionar aquele que seria mais indicado para traduzir a mistura em estudo, acabando-se por utilizar o modelo termodinâmico de Bromley.

Estudou-se o efeito da temperatura, do pH e das concentrações de Ca^{2+} e Sr^{2+} da salmoura nas constantes de sorção determinadas assumindo-se a não idealidade da mistura, porém, não se conseguiu obter resultados conclusivos. Para se conseguir avaliar o efeito destes parâmetros seria necessário realizar mais experiências com a introdução de alterações no procedimento utilizado.

Através das experiências em contínuo numa coluna de leito fixo estudou-se o efeito da temperatura, da concentração de Ca^{2+} , do caudal e do pH da solução de salmoura no processo de sorção do Ca^{2+} , através da construção das curvas de rutura.

Mediante os resultados obtidos concluiu-se que a sorção do Ca^{2+} é favorecida pelo aumento da temperatura e do pH e pela diminuição da concentração Ca^{2+} e do caudal da solução de salmoura alimentada, uma vez que quando o processo de sorção foi realizado nestas condições o tempo de rutura foi atingido mais tarde.

Ao comparar o desempenho de ambas as resinas durante o processo de sorção do Ca^{2+} concluiu-se que a resina RB é mais eficiente na sua remoção, visto que quando se utilizou esta resina o tempo de rutura foi atingido mais tarde.

Perante as simulações do ensaio de referência de permuta iônica com as resinas RA e RB verificou-se que as curvas de rutura resultantes apresentam menor dispersão axial,

menores limitações à transferência de massa e constantes de sorção superiores em relação às verificadas durante o ensaio experimental.

Com as simulações dos processos de sorção tanto no ensaio de referência como na coluna industrial, observou-se que o Sr^{2+} seria detetado mais cedo à saída da coluna do que o Ca^{2+} na presença da resina RA. Na presença da resina RB, ambos os cátions seriam detetados à saída da coluna com um intervalo de tempo bastante curto entre eles.

Pela análise da diferença entre o tempo ao fim ao qual o Sr^{2+} seria detetado à saída da coluna industrial com ambas as resinas, concluiu-se que ao se utilizar a resina RB a concentração máxima admissível de Sr^{2+} à eletrolise será atingida pelo menos um dia mais tarde quando comparado com a resina RA.

Assim sendo, ao se substituir a resina existente nas colunas de permuta iónica da CUF-QI pela resina RB será possível aumentar o tempo de operação das colunas entre as respetivas regenerações.

Num trabalho futuro sugere-se o ajuste dos parâmetros do modelo de Bromley com a temperatura, o estudo do equilíbrio de sorção considerando também a não idealidade da mistura na resina e a implementação de coluna de permuta iónica à escala piloto nas instalações da CUF-QI de modo a testar a eficiência da resina RB a nível industrial.

7. Bibliografia

- [1] «CUF - Uma química que nos une». Disponível em: <http://www.cuf.pt>. [Acedido: 01-Set-2017].
- [2] T. Brinkmann G. Giner Santonja, F. Schorcht, S. Roudier, L. Delgado Sancho, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the production of Chlor-Alkali Manufacturing industry*, Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2014.
- [3] H. C. Bommaraju T V., Curlin LC, «Ion Exchange», em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4.^a ed., vol. 1, WATCHER, 1998, pp. 390–403.
- [4] F. Helfferich, *Ion Exchange*. New York: McGraw Hill, 1962.
- [5] T. V. Arden, *Water Purification by Ion Exchange*. New York: Butterworth and Co. Ltd, 1968.
- [6] F. J. DeSilva, «Essentials of Ion Exchange», *25th Annual WQA Conference*, New York, 1999.
- [7] Dow Chemical Company, «Dowex Ion Exchange Resins: Fundamentals of Ion Exchange», *Met. Finish.*, vol. 97, n. 12, pp. 69–70, 1999.
- [8] L. . Golden, «Ion Exchange Resins: Caracterization of», Mid-Glamorgan,Wales, UK: Academic Press, 2000.
- [9] CUF-QI, *Relatório Intero-Não Publicado*. 2007.
- [10] T. V.Bommaraju, T. F. O'Brien, e F. Hine, *Handbook of Chlor-Alkali Technology, Volume I: Fundamentals*. NY,USA: Springer, 2005.
- [11] J. P. S. Aniceto, P. F. Lito, e C. M. Silva, «Modeling sorbent phase nonideality for the accurate prediction of multicomponent ion exchange equilibrium with the homogeneous mass action law», *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, n. 6, pp. 1766–1778, 2012.
- [12] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, e E. G. de Azevedo, *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, 3.^a ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1993.
- [13] J. F. J. Zemaitis, D. M. Clark, M. Rafal, e N. C. Scrivner, *Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics*. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- [14] S. P. de A. Pinho, «Phase equilibria in electrolyte systems», Tese de Doutorado,

- Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2000.
- [15] K. Thomsen, «Aqueous electrolytes: model parameters and process simulation», Tesde de Doutoramento, Technical University of Denmark, Department of Chemical Engineering, Denmark, 1997.
- [16] T. F. Young e M. B. Smith, «Thermodynamic Properties of Mixtures of Electrolytes in Aqueous Solutions», *J. Phys. Chem.*, vol. 19, pp. 716–724, 1954.
- [17] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84.^a ed. Utah Salt Lake City: CRC Press, 2003.
- [18] «Erlenmeyer». Disponível em: <http://www.mcidentifica.com.br>. [Acedido: 04-Set-2017].
- [19] A. L. Hines e R. N. Maddox, *Mass Transfer Fundamentals and Applications*. New York: Prentice Hall, 1985.
- [20] J. D. Seader, W. D. Seider, D. R. Lewin, L. Boulle, e A. Rycroft, *Separation Process Principles, 3rd Edition*. New York: John Wiley & Sons, 2013.
- [21] C. M. Silva, «Adsorption 1», MIEQ apontamentos de Processos de Separação II, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2015.
- [22] J.C, D. Rangel, B. Amaya, E. . Vargas, e L. Giraldo, «Scale-up of pilot plant for adsorption of heavy metals», *An. la Asoc. Química Argentina*, vol. 94, n. 4–6, pp. 71–82, 2006.
- [23] J. G. Barbosa, C. H. J. Figueredo, A. K. A. Pereira, J. R. B. Neto, and I. C. Ostroski, “Adsorção do íon Cádmio em colunas de leito fixo utilizando o carvão de osso,” *X Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, Gaurujá-SP, 2014.
- [24] R. K. Sinnott, *Coulson & Richardson’s Chemical Engineering Design*, vol. 6, n. 4. London: Elsevier, 2005.
- [25] M.J Salter, *The Principles of Ion Exchange Technology*. London: Butterworth-Heinemann, 2013.

ANEXOS

A. Modelo termodinâmico UNIQUAC Estendido

A.1. Equações do modelo

O cálculo dos coeficientes de atividade resultam da soma de três termos: do termo combinatório, do termo residual e do termo eletrostático dado pelo modelo de Debye-Hückel [15].

Os coeficientes de atividade por convenção simétrica e a diluição infinita do termo combinatório são representados pelas Equações (A.1) e (A.2).

$$\ln \gamma_{i,x}^C = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{10}{2} h_i \left[\ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right] \quad (\text{A.1})$$

$$\ln \gamma_{i,x}^{\infty,C} = \ln \frac{r_i}{r_w} + 1 - \frac{r_i}{r_w} - \frac{10}{2} h_i \left[\ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right] \quad (\text{A.2})$$

onde os parâmetros r_i e h_i (*) correspondem aos parâmetros de volume e de área superficial da espécie i . Por sua vez, ϕ_i corresponde à fração volume do componente e θ_i é a fração de superfície, dados por:

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{A.3})$$

$$\theta_i = \frac{h_i x_i}{\sum_j h_j x_j} \quad (\text{A.4})$$

em que nestas equações o índice j se refere a qualquer espécie em solução.

Os coeficientes de atividade simétricos e a diluição infinita do termo residual são obtidos através das Equações (A.5) e (A.6).

$$\ln \gamma_{i,x}^R = h_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \psi_{ji} \right) - \sum_j \left(\frac{\theta_j \psi_{ij}}{\sum_k \theta_k \psi_{kj}} \right) \right] \quad (\text{A.5})$$

(*) o parâmetro de área superficial designa-se normalmente por q_i que foi substituído por h_i para não se confundir com a quantidade sorvida da espécie, definida por q_i .

$$\ln \gamma_{i,x}^{\infty,R} = h_i [1 - \ln \psi_{wi} - \psi_{iw}] \quad (\text{A.6})$$

onde ψ_{ji} é dado por:

$$\psi_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{T}\right) \quad (\text{A.7})$$

e u_{ji} e u_{ii} correspondem aos parâmetros de UNIQUAC de interação binária entre as respectivas espécies, que por sua vez dependem da temperatura, pela Equação (B.9).

$$u_{ji} = u_{ji}^0 + u_{ji}^t (T - 298,15) \quad (\text{A.8})$$

na qual $u_{ji}^0 = u_{ij}^0$, $u_{ji}^t = u_{ij}^t$ e os parâmetros água-água, u_{ww} , e catião-catião, u_{ii} , foram fixos em zero.

As Equações para determinar os coeficientes de atividade a partir do modelo termodinâmico de Debye-Hückel são dadas por:

$$\ln \gamma_{i,x}^{*,DH} = -z_i^2 \frac{A_{DH} \sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} \quad (\text{A.9})$$

$$\ln \gamma_{w,x}^{DH} = M_w \frac{2A_{DH}}{b^3} \left[1 + b\sqrt{I} - \frac{1}{1 + b\sqrt{I}} - 2 \ln(1 + b\sqrt{I}) \right] \quad (\text{A.10})$$

onde A_{DH} corresponde ao parâmetro de Debye-Hückel e M_w e b correspondem, respetivamente, à massa molecular do solvente e ao parâmetro de distância mínima entre as espécies, sendo este um valor constante de $1,50 \text{ mol}^{1/2}/\text{kg}^{1/2}$.

A.2. Parâmetros do modelo

Os valores dos parâmetros do modelo utilizados para determinar a os coeficientes de atividade do NaCl e do Na₂SO₄ nos sistemas binários NaCl + H₂O e Na₂SO₄ + H₂O encontram-se nas Tabelas A.1, A.2 e A.3 [15].

Tabela A.1 - Parâmetros r_i e h_i .

	H ₂ O	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
r_i	0,9200	1,403	10,39	12,79
h_i	1,400	1,199	10,20	12,44

Tabela A.2 - Parâmetros u_{ji}^0 .

	H ₂ O	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
H ₂ O	0	-	-	-
Na ⁺	733,3	0	-	-
Cl ⁻	1523	1443	2214	-
SO ₄ ²⁻	752,9	845,1	2036	1265

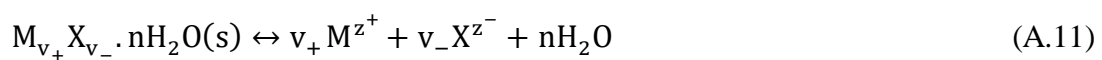
Tabela A.3 - Parâmetro u_{ji}^t .

	H ₂ O	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
H ₂ O	0	-	-	-
Na ⁺	0,4872	0	-	-
Cl ⁻	14,63	15,64	14,44	-
SO ₄ ²⁻	9,490	11,68	12,41	8,320

A.3. Cálculo da solubilidade do sal

Este procedimento aplicou-se tanto para o modelo termodinâmico UNIQUAC-
-Estendido como para o modelo de Bromley.

A solubilidade do NaCl em H₂O e do Na₂SO₄ em H₂O, x_{sal}^{calc} , a várias temperaturas foi calculada pela manipulação da expressão da constante de equilíbrio de solubilidade determinada a partir da equação de dissociação do sal. Quando o sal $M_{v+}X_{v-}.nH_2O$ se dissocia completamente de acordo com a Equação (A.11) [15]:



Resulta que a constante de equilíbrio de solubilidade é dada pela Equação (A.12).

$$K_{\text{sal}} = a_{\text{M}^+}^{v_+} a_{\text{X}^-}^{v_-} a_{\text{H}_2\text{O}}^n \quad (\text{A.12})$$

onde n representa o coeficiente estequiométrico da água.

A constante de equilíbrio pode ser reescrita tendo em conta o coeficiente de atividade médio molal e a molalidade média obtendo-se que:

$$K_{\text{sal}} = (m_{\pm} \gamma_{\pm})^v a_{\text{H}_2\text{O}}^n \quad (\text{A.13})$$

Em seguida, utilizando a conversão entre molalidade e fração molar, e através da manipulação da equação anterior obteve-se uma expressão para o cálculo da solubilidade do sal dada pela Equação (A.14) [14, 15].

$$x_{\text{sal}}^{\text{calc}} = \frac{v}{Q \gamma_{\pm}} \sqrt{\frac{K_{\text{sal}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^n}} x_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{A.14})$$

Em que o coeficiente de atividade médio molal foi determinado pelo respetivo modelo termodinâmico e Q é dado por [14].

$$Q = v_+^{v_+} v_-^{v_-} \quad (\text{A.15})$$

Este cálculo da solubilidade do sal foi um cálculo iterativo uma vez que a solubilidade do sal depende da atividade da água, que por sua vez depende da composição da mistura.

B. Modelo termodinâmico de Bromley

B.1. Parâmetros do modelo

A soma dos valores dos parâmetros de interação do cátion e do ânion que constituem o sal utilizados para a implementação do modelo encontram-se na Tabela B.1 [16].

Tabela B.1 - Parâmetros energéticos dos sais utilizados no modelo de Bromley.

	$B_i + B_j + \delta_i \times \delta_j$ (kg/mol)
NaCl	0,0574
Na ₂ SO ₄	-0,204
NaClO ₃	0,0127
CaCl ₂	0,0948
CaSO ₄	-0,0102
Ca(ClO ₃) ₂	0,0959
SrCl ₂	0,0847
SrSO ₄	-0,0195
Sr(ClO ₃) ₂	0,0790

B.2. Coeficientes de atividade médios molal dos sais

Representou-se graficamente na Figura B.1 os coeficientes de atividade médios molal do NaClO₃, CaCl₂ e SrCl₂ nos sistemas binários NaClO₃ + H₂O, CaCl₂ + H₂O e SrCl₂ + H₂O em função das molalidades a 25 °C, determinados através do modelo termodinâmico de Bromley e determinados experimentalmente [17].

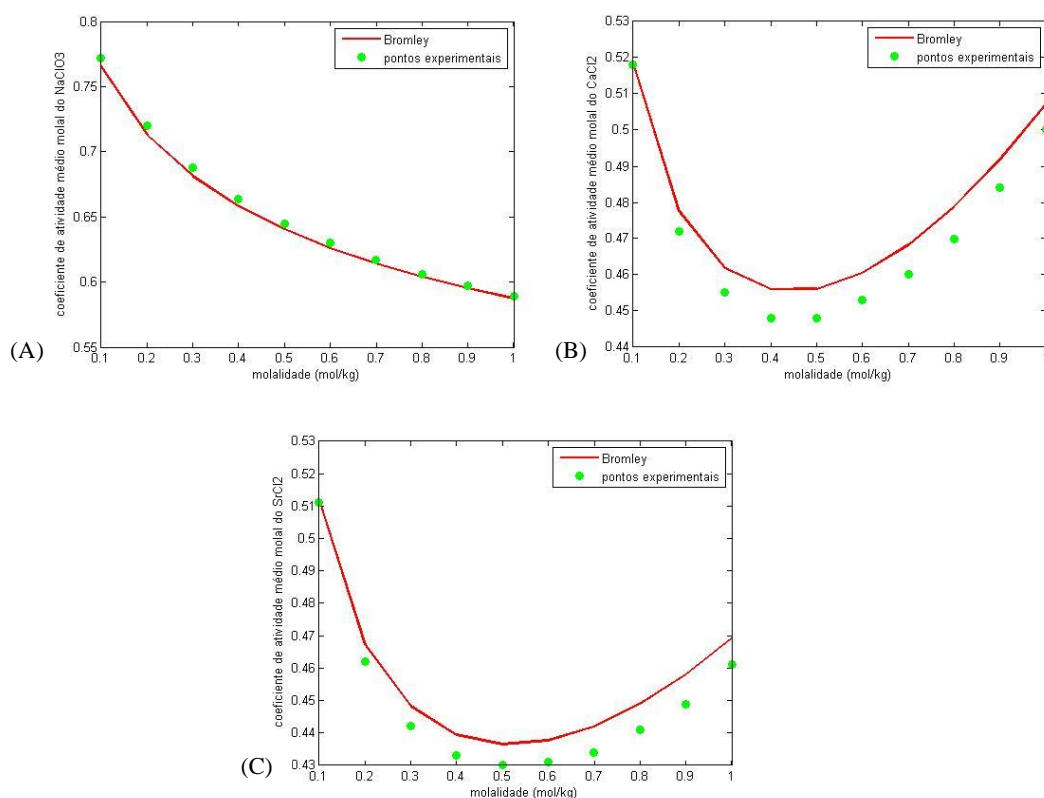


Figura B.1 - Coeficientes de atividade médios molal em função da molalidade do sal a 25 °C. (A) NaClO_3 ; (B) CaCl_2 (C) SrCl_2 .

B.3. Procedimento de implementação do modelo termodinâmico de Bromley

O procedimento utilizado para determinar os coeficientes de atividade na solução de salmoura nos ensaios de equilíbrio, através do modelo termodinâmico de Bromley encontra-se descrito na [Figura B.2](#).

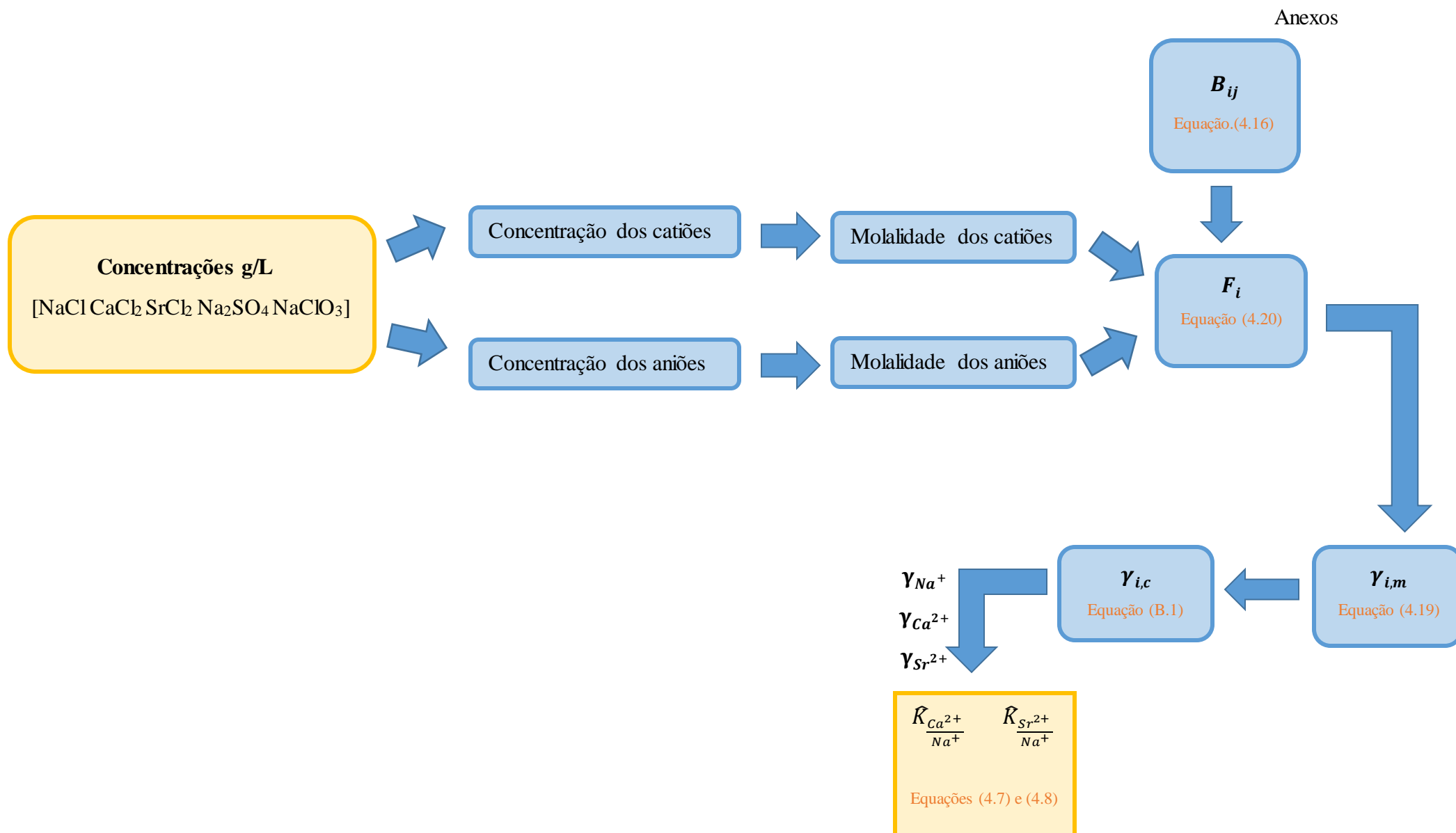


Figura B.2 - Esquema representativo do procedimento de implementação do modelo termodinâmico de Bromley nos ensaios de equilíbrio.

onde $\gamma_{i,c}$ foi calculado pela Equação (B.1) que converte os coeficientes de atividade em molalidade para molaridade [14].

$$\gamma_{i,c} = (1 + \sum_{i=1}^{N_{Solu}} m_i M_i) \gamma_{i,m} \quad (\text{B.1})$$

e N_{Solu} corresponde ao número de espécies presentes na solução.

C. Parâmetros das curvas de rutura

Neste trabalho calculou-se a partir das curvas de rutura o tempo estequiométrico, a capacidade útil de sorção da coluna e a *ZTM*.

O tempo estequiométrico foi obtido através da Equação (C.1).

$$t_{st} = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C_i}{C_{i,f}} \right) dt \quad (C.1)$$

A capacidade útil de sorção da coluna em mol/kg resina seca foi obtida através da manipulação da equação do balanço de material à coluna de leito fixo durante o tempo de rutura, obtendo-se a Equação (C.2) [21].

$$q_{u,c} = \frac{Q_{v,0}}{V_c (1 - \varepsilon_{leito}) \rho_{resina,ap}} \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C_i}{C_{i,f}} \right) dt - \frac{\varepsilon_{leito} C_{i,f}}{(1 - \varepsilon_{leito}) \rho_{resina,ap}} \quad (C.2)$$

A largura da zona de transferência de massa é obtida pela Equação (C.3) [23].

$$ZTM = H - \frac{H}{t_e} \int_0^{t_r} dt \quad (C.3)$$

em que H denota para a altura de resina no leito em m.

D. Dimensionamento do permutador de calor

O permutador de calor utilizado nos ensaios de permuta iónica é de duplo tubo, com um diâmetro do tubo externo, $d_{ex,e}$, de 10 mm e o tubo interno de PFA com 6 mm de diâmetro externo, $d_{ex,i}$.

Possui espessura de 2 mm, capaz de aquecer a salmoura de 20°C, $T_{in,salm}$, até 80°C, $T_{out,salm}$, permitindo que esta entre na coluna à temperatura desejada utilizando como fluido de aquecimento água a 90°C, T_{in,H_2O} . O seu dimensionamento consistiu na determinação do comprimento através de um cálculo iterativo e, para isso começou-se por realizar o balanço de energia à salmoura de modo a determinar o calor transferido, Q , através da Equação (D.1).

$$\begin{aligned} Q &= \dot{m}_{salm} C_{p,salm} (T_{out,salm} - T_{in,salm}) \\ &= \dot{m}_{H_2O} C_{p,H_2O} (T_{in,H_2O} - T_{out,H_2O}) \end{aligned} \quad (D.1)$$

Em que \dot{m}_{salm} e \dot{m}_{H_2O} correspondem aos caudais mássico de salmoura e de água e $C_{p,salm}$ e C_{p,H_2O} à capacidade calorífica da salmoura e da água à temperatura de entrada.

Seguidamente, utilizando a segunda igualdade da Equação anterior determinou-se a temperatura da água à saída do permutador, T_{out,H_2O} , e posteriormente a diferença média logarítmica das temperaturas, ΔT_m , a partir das temperaturas de entrada e saída das correntes.

Cálculo iterativo

Sabendo-se o calor a transferir através do balanço de energia e a diferença logarítmica média das temperaturas, estimou-se um valor para o coeficiente global de transferência de calor, U , e determinou-se a área necessária à transferência de calor, A_{TC} , pela Equação (D.2).

$$A_{TC} = \frac{Q}{U \Delta T_m} \quad (D.2)$$

Com isto, foi possível determinar o comprimento, L , e posteriormente passou-se ao cálculo do coeficiente de transferência de calor do filme interno, h_{in} . Este foi calculado

recorrendo ao número adimensional de Nusselt para regime laminar, de acordo com a correlação apresentada na Equação (D.3) [24].

$$Nu = 1,86 (Re Pr)^{0.33} \frac{d_e}{L} \quad (D.3)$$

O diâmetro equivalente foi calculado por:

$$d_e = \frac{4 \text{ área transversal}}{\text{perímetro molhado}} = \frac{4 (d_{ex,e}^2 - d_{ex,i}^2)}{\pi (d_{ex,e} - d_{ex,i})} \quad (D.4)$$

$$= d_{ex,e} - d_{ex,i}$$

Quando a parcela do lado direito da Equação (D.3) é inferior a 3,5 assume-se que $Nu = 3,5$. A partir disto obteve-se h_{in} , pela Equação (D.5) [23].

$$h_{in} = \frac{Nu \ k_{salm}}{d_{in,i}} \quad (D.5)$$

em que $d_{in,i}$ corresponde ao diâmetro interno do tubo interno e k_{salm} à condutividade térmica da salmoura calculada à temperatura média da salmoura no tubo.

De forma análoga, o coeficiente de transferência de calor do filme externo, h_0 , foi calculado utilizando-se uma relação empírica do número de Nusselt para regime turbulento e líquidos viscosos, que é dada pela Equação (D.6) [24].

$$Nu = 0,027 Re^{0.8} Pr^{1/3} \quad (D.6)$$

Em seguida determinou-se h_0 :

$$h_0 = \frac{Nu \ k_{\text{água}}}{d_e} \quad (D.7)$$

onde $k_{\text{água}}$ corresponde à condutividade térmica da água calculada à temperatura média de circulação da água no tubo externo.

O coeficiente global de transferência de calor, Equação (D.8), foi calculado através do método de combinação de resistências, sem o efeito do *fouling* interno e externo [24].

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_o} + \frac{d_{ex,i} \ln \frac{d_{ex,i}}{d_{in,i}}}{2 k_m} + \frac{d_{ex,i}}{d_{in,i} h_{in}} \quad (D.8)$$

Em que k_m corresponde à condutividade térmica do tubo de PFA.

Por fim, utilizando a ferramenta *Solver* do Microsoft Excel, obteve-se um novo coeficiente global de transferência de calor de modo a que o valor estimado e o obtido através das combinações de resistências fosse igual. Obteve-se assim $U=117 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ e $L=57 \text{ cm}$.

E. Regeneração da coluna laboratorial

Na Figura E.1 apresentam-se fotografias tiradas no fim de cada passo da regeneração da coluna laboratorial realizada entre os ensaios de permuta iônica, quando a coluna estava preenchida com a resina RA. No passo 2 também se tirou uma fotografia no início do passo de modo a se poder visualizar o despacotamento da resina.

Durante o 3º passo a resina atingiu a sua forma mais contraída devido ao baixo grau de hidratação provocado pelos iões H^+ e durante o 4º passo acontece o oposto, em que a resina atingiu a sua forma mais expandida provocada pela permuta dos iões H^+ por Na^+ .

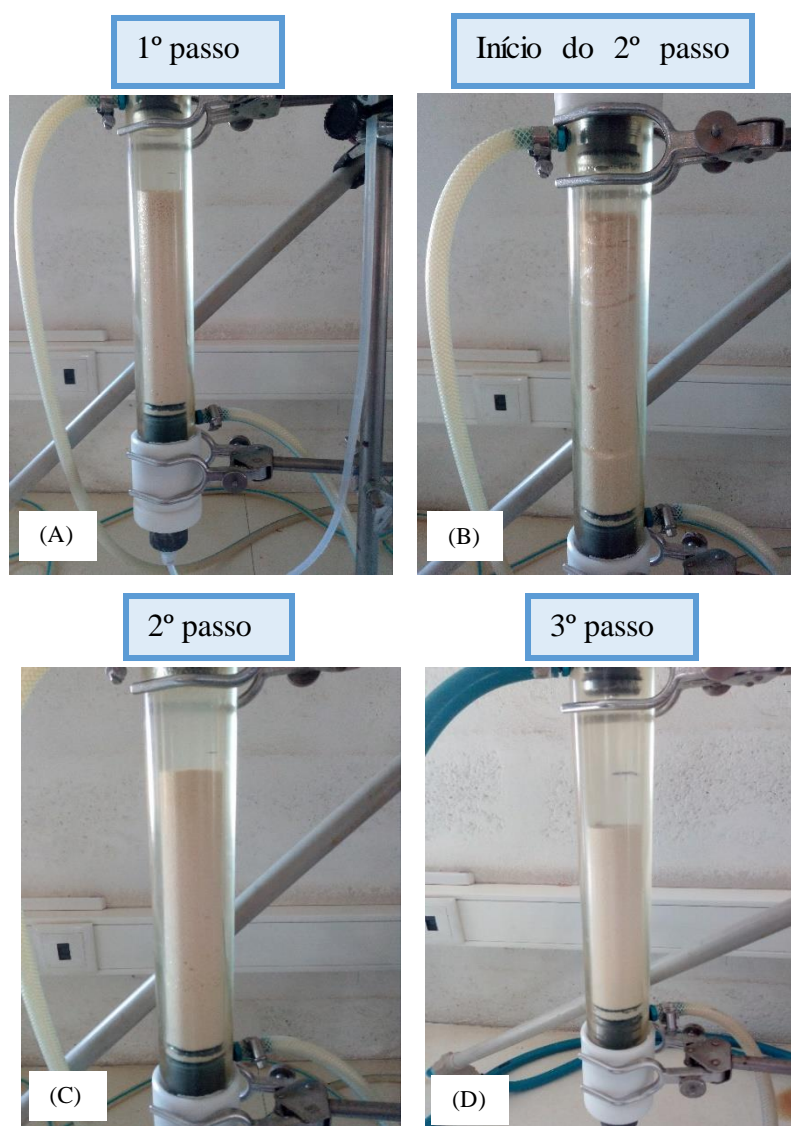


Figura E.1 - Passos da regeneração da coluna laboratorial. (A) Água desmineralizada sentido descendente; (B) Despacotamento da resina durante a passagem de água desmineralizada sentido ascendente; (C) Coluna após a passagem de água desmineralizada no sentido ascendente; (D) HCl sentido descendente;

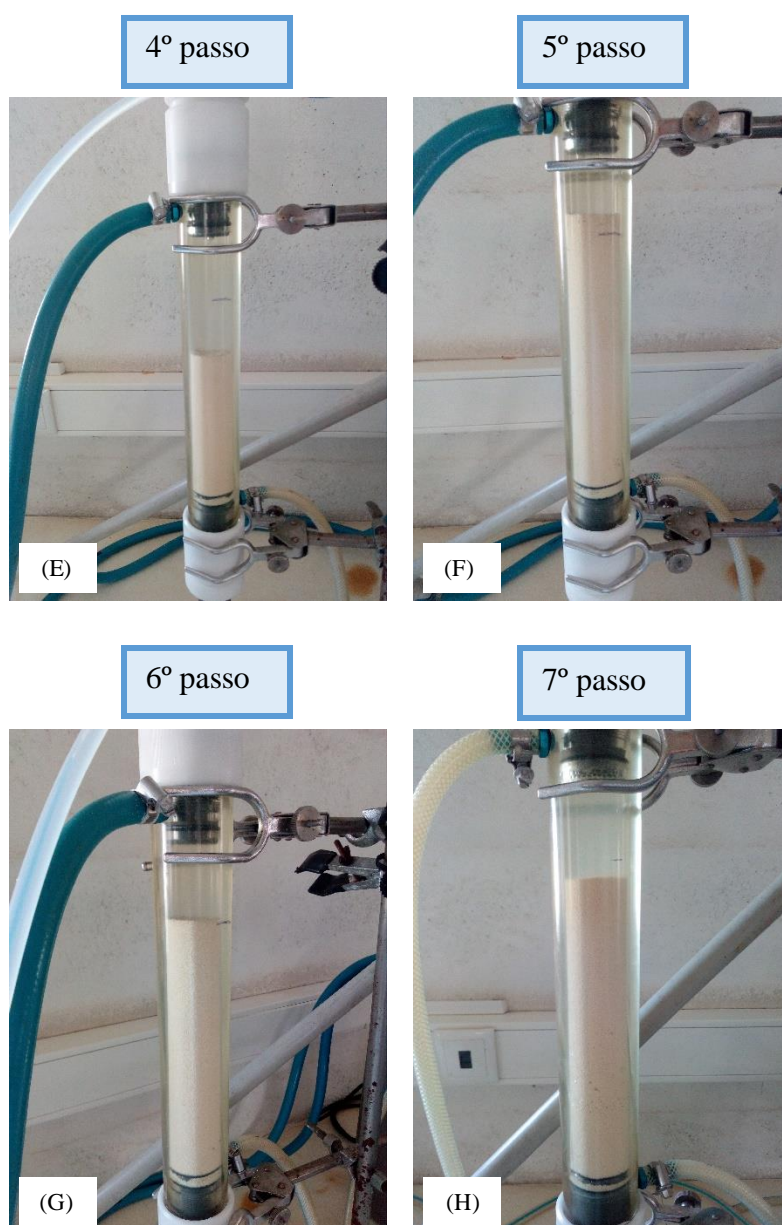


Figura E.2 – Passos da regeneração da coluna laboratorial. (E) Água desmineralizada sentido descendente; (F) NaOH sentido ascendente; (G) Água desmineralizada sentido descendente; (H) Salmoura ultrapura no sentido descendente.

F. Modelo matemático da coluna de leito fixo

F.1. Equações do modelo

O modelo matemático da coluna de leito fixo utilizado para as simulações das curvas de rutura assume os seguintes pressupostos:

- O escoamento ao longo da coluna é pistão com dispersão axial;
- Perda de carga e dispersão radial desprezáveis;
- Processo isotérmico e isobárico;
- As porosidades do leito e das partículas de resina são uniformes;
- As propriedades físicas da resina e da salmoura são constantes;
- A permuta iônica é limitada pela transferência de massa no filme de líquido externo da resina;
- A fase líquida e a fase sólida possuem comportamento ideal.

Na Tabela F.1 apresentam-se as equações auxiliares utilizadas no modelo, em que o coeficiente de difusão molecular, o coeficiente de dispersão axial e de transferência de massa no filme foram determinados através de correlações empíricas [19, 25].

Tabela F.1 - Equações auxiliares utilizadas no modelo matemático da coluna de leito fixo

Velocidade superficial	$u_0 = \frac{Q_{v,0}}{S}$	(F.1)
Área superficial média da partícula de resina	$A_p = \frac{4\pi d_s^2}{4}$	(F.2)
Volume médio da partícula de resina	$V_p = \frac{1}{6}\pi d_v^3$	(F.3)
Coeficiente de difusão molecular - Correlação de Stokes-Einstein	$D = \frac{k_B T}{6\pi\mu r}$	(F.4)
Coeficiente de dispersão axial - Correlação de Butt	$D_{ax} = \frac{u_0 d_s}{0,2 + 0.011 Re^{0,48}}$	(F.5)

Correlação do número de Sherwood para esferas	$Sh = 2 + 0,6Re^{1/2}Sc^{1/3}$	(F.6)
Número de Schmidt	$Sc = \frac{\mu}{\rho D}$	(F.7)
Coeficiente de transferência de massa no filme externo da partícula de resina	$k_f = \frac{Sh D}{d_s}$	(F.8)

em que $Q_{v,0}$ corresponde ao caudal volumétrico de salmoura alimentado à coluna em m³/s, k_B e à constante de Boltzman, $1,38 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹, T à temperatura em K, r ao raio de Stokes, que se estimou ser a média entre o raio de stokes do Na⁺ com o Ca²⁺ ou com o Sr²⁺.

F.2. Parâmetros do modelo

As características da coluna laboratorial introduzidas no modelo matemático para a simulação das curvas de rutura encontram-se na Tabela F.2.

Tabela F.2 - Características da coluna laboratorial.

H (m)	0,19
$H_{l,c}$ (m)	0,04
u_0 (m/s)	$6,28 \times 10^{-4}$
ε_{leito}	0,38

onde $H_{l,c}$ corresponde à altura livre da coluna por cima da resina.

Alguns parâmetros das resinas RA e RB introduzidos no modelo da coluna de leito fixo apresentam-se na Tabela F.3.

Tabela F.3 - Parâmetros de cada resina introduzidos no modelo.

	RA	RB
ε_p	0,45	0,43
$\rho_{resina,r} \text{ (kg } R_s/m^3 R_s)$	1336	1276
$D_{ax} \text{ (m}^2/s)$	$1,82 \times 10^{-6}$	$1,99 \times 10^{-6}$
$D_{ax,a} \text{ (m}^2/s)$	$9,70 \times 10^{-5}$	$9,95 \times 10^{-5}$
$k_f \text{ (m/s)}$	$8,84 \times 10^{-6}$	$8,90 \times 10^{-6}$
$k_{f,a} \text{ (m/s)}$	$8,95 \times 10^{-6}$	$8,95 \times 10^{-6}$

em que $D_{ax,a}$ e $k_{f,a}$ correspondem aos referidos parâmetros utilizados na simulação com ajuste. Os valores das constantes de sorção ajustados não são apresentados.

F.3. Simulações

Nas Figuras F.1 e F.2 apresentam-se as curvas de ruptura obtidas através das simulações para o processo de sorção do Sr^{2+} no ensaio de permuta iônica de referência.

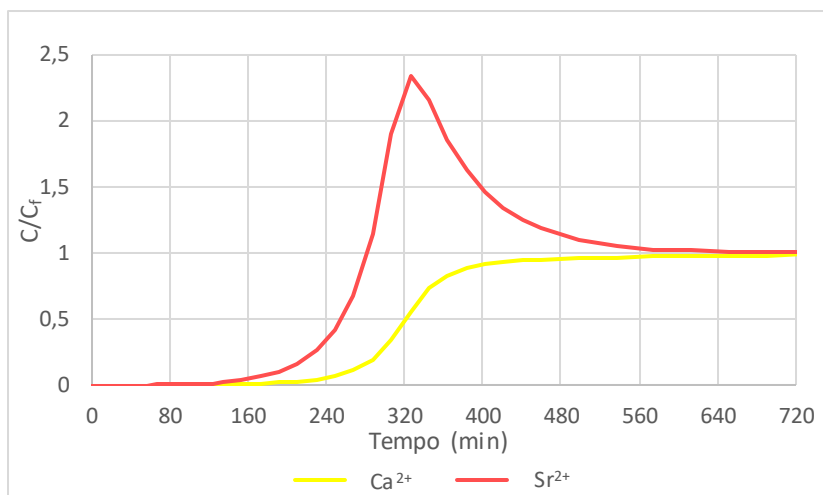


Figura F.1 - Curvas de ruptura obtidas para o estudo de sorção do Sr^{2+} quando se utilizou a resina RA.

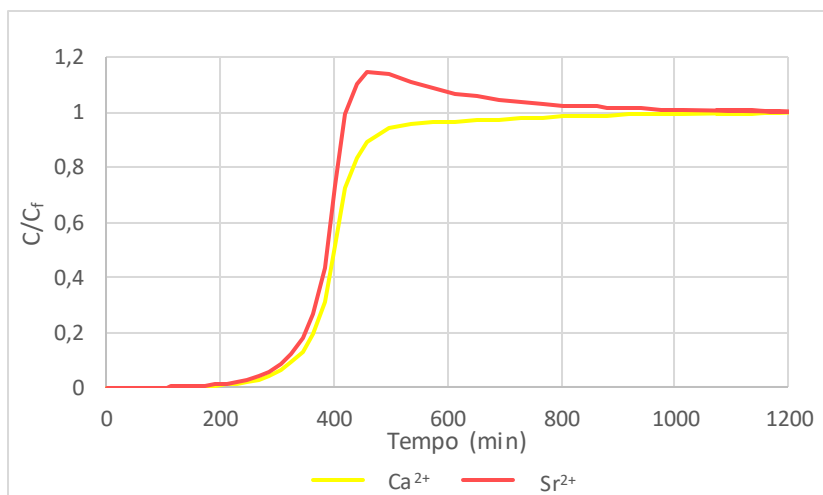


Figura F.2 - Curvas de ruptura obtidas para o estudo de sorção do Sr^{2+} quando se utilizou a resina RB.

Nas Figuras F.3 e F.4 apresentam-se as curvas de ruptura obtidas através das simulações da coluna industrial.

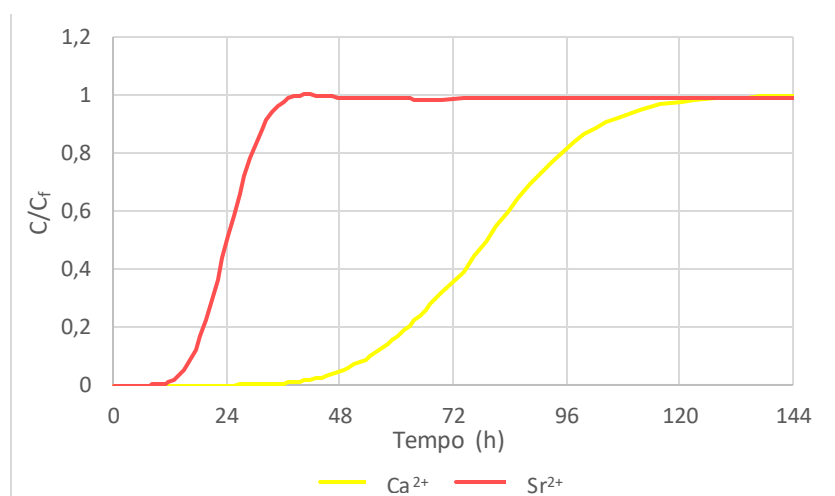


Figura F.3 - Curvas de ruptura obtidas na simulação da coluna industrial com a resina RA.

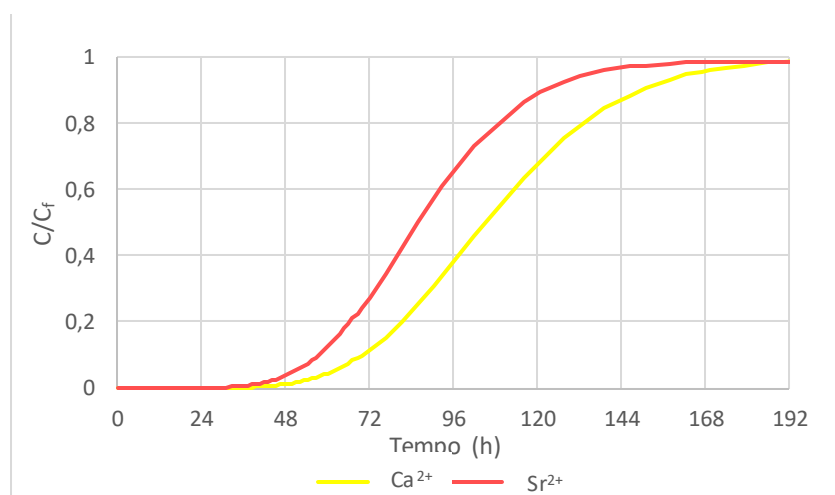


Figura F.4 - Curvas de ruptura obtidas na simulação da coluna industrial com a resina RB.